

Laura BULGARIU

ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ

- LUCRĂRI PRACTICE -



PERFORMANTICA

II 71.088

BIBL. CENTR. UNIV
"M. EMINESCU" IASI

II 71.088

ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ
- LUCRĂRI PRACTICE -

LAURA BULGARIU

639 765

ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ
- LUCRĂRI PRACTICE -



BCU Iași

PERFORMANTICA

Editura PERFORMANTICA
Institutul Național de Inventică, Iași
performantica@inventica.org.ro
Iași, Campusul Universitar "Tudor Vladimirescu",
Corp T24, Etaj 1, CP 2002, OP 10, Iași
Tel/fax: 0232-214763

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

Laura BULGARIU
ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ /
Laura BULGARIU-Iași:
Performantica, 2010
ISBN:978-973-730-739-2

Consilier editorial:
Prof. univ. dr. Traian D. Stănciulescu

Secretar editorial:
Octav Păuneș

Coperta:
Carmen Anton

EDITURĂ ACREDITATĂ DE CNCIS BUCUREȘTI, 1142/30.06.2003

Copyright © 2010

Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate autorului

29.MAI.2012

Metodele instrumentale de analiză prezintă o importanță deosebită, și pot fi utilizate atât pentru analiza calitativă, cât și pentru determinarea cantitativă a componenților probelor complexe (ape, soluri, aer, probe biologice și geologice, produse agricole, etc.), cu sensibilitate, selectivitate și precizie ridicată.

Utilizarea frecventă a acestor metode este determinată de ușurința și simplitatea procedurilor experimentale, cât și de accesibilitatea echipamentelor de laborator performante, sigure și automatizate.

Manualul este destinat studenților din anul II de la Facultate de Inginerie Chimică și Protecția Mediului și de la Facultatea de Textile Pielărie și Management Industrial, și a fost întocmit în conformitate cu programa analitică a disciplinei de Chimie Analitică 2.

În tratarea fiecărei metode sunt prezentate principiile fundamentale, caracteristicile de bază ale aparaturii și modalități de folosire a acestora în determinările experimentale. Exemplele practice de determinare a unor specii chimice, folosind metodele instrumentale de analiză, sunt însoțite de interpretarea rezultatelor și de probleme propuse.

Autoarea își exprimă recunoștința și receptivitatea pentru eventualele sugestii, care ar putea contribui la îmbunătățirea acestui material.

<i>Capitol I. Noțiuni introductive</i>	9
I. 1. Clasificare metodelor instrumentale de analiză	9
I. 2. Aparatura utilizată în analiza instrumentală	10
I. 3. Analiza cantitativă	11
<i>Capitolul II. Metode electroanalitice</i>	15
II. 1. Electrozi. Reacții electrochimice. Potențial de electrod	16
II. 2. Celule electrochimice	18
<i>Capitolul III. Metode potențiometrice de analiză</i>	21
III. 1. Electrozi utilizați în potențiometrie	21
III. 2. Legea cantitativă a potențiometriei	25
III. 3. Variante analitice ale metodelor potențiometrice	26
III. 4. Aplicații analitice ale metodelor potențiometrice	30
III. 4. 1. Determinarea concentrației ionului de Ag^+ prin potențiometrie directă	30
III. 4. 2. Determinarea potențiometrică directă a pH-ului	36
III. 4. 3. Titrarea potențiometrică a Fe^{2+} cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu acid	41
III. 4. 4. Probleme	46
<i>Capitolul IV. Metode voltametrice de analiză</i>	48
IV. 1. Considerații generale	48
IV. 2. Metodele polarografice	50
IV. 2. 1. Polarograma și caracteristicile ei analitice	50
IV. 2. 2. Legea cantitativă a polarografiei	52
IV. 2. 3. Aparatura utilizată în polarografie	53
IV. 2. 4. Aplicații analitice ale metodelor polarografice	55
IV. 2. 5. Determinarea polarografică a Zn^{2+}	56
IV. 3. Titrarea amperometrică	60
IV. 3. 1. Considerații teoretice	60
IV. 3. 2. Aparatura utilizată în titrarea amperometrică	61
IV. 3. 3. Tipuri de curbe de titrare amperometrică	62
IV. 3. 4. Determinarea Ag^+ prin titrare amperometrică cu soluție de KI	63
IV. 3. 5. Probleme	67
<i>Capitolul V. Metode conductometrice</i>	68
V. 1. Mărimi conductometrice	68
V. 2. Legea cantitativă a conductometriei	70
V. 3. Aparatura utilizată în conductometrie	70
V. 4. Titrarea conductometrică	72

V. 5. Titrarea conductometrică a acizilor tari și slabi cu baze tari	73
V. 6. Probleme	77
<i>Capitolul VI. Metode optice de analiză</i>	78
VI. 1. Caracteristicile radiațiilor electromagnetice și interacția lor cu sistemele chimice de analizat	78
VI. 2. Clasificarea metodelor spectrometrice de analiză	80
VI. 3. Aparatura utilizată în metodele spectrometrice de analiză	81
VI. 4. Analiza cantitativă	82
<i>Capitolul VII. Spectrometria de emisie atomică</i>	85
VII. 1. Considerații teoretice	85
VII. 2. Aparatura utilizată în spectrometria de emisie atomică	87
VII. 3. Spectrometria de emisie atomică în flacără (Flamfotometria)	88
VII. 3. 1. Legea cantitativă a flamfotometriei	89
VII. 3. 2. Aparatura utilizată în flamfotometrie	90
VII. 3. 3. Determinarea flamfotometrică a calciului	91
VII. 3. 4. Probleme	95
<i>Capitolul VIII. Spectrometria de absorbție atomică</i>	96
VIII. 1. Considerații teoretice	96
VIII. 2. Legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică	97
VIII. 3. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție atomică	98
VIII. 4. Determinarea cuprului prin absorbție atomică	101
VIII. 5. Probleme	104
<i>Capitolul IX. Spectrometria de absorbție moleculară în UV-VIS</i>	105
IX. 1. Considerații teoretice	105
IX.2. Legea cantitativă a spectrometrie de absorbție moleculară	108
IX. 3. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție moleculară	109
IX. 4. Aplicațiile analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în UV-VIS	112
IX. 4. 1. Înregistrarea spectrului de absorbție moleculară în vizibil a colorantului roșu de metil	112
IX. 4. 2. Determinarea fotometrică a Mn(II)	116
IX. 5. Titrarea spectrofotometrică	120
IX. 5. 1. Titrarea spectrofotometrică a Cu^{2+} cu complexon III	122
IX. 6. Probleme	127
<i>Bibliografie</i>	129

Capitolul I. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

În sensul cel mai general, *metodele instrumentale de analiză* sunt considerate *metode rapide* care permit analiza unor cantități mici de probe, extrem de complexe, care conțin un număr mare de componente aflate în concentrații mici. Aceste metode utilizează echipamente și o aparatură de laborator complexă pentru a măsura unele proprietăți fizice (sau fizico-chimice) care sunt corelate direct sau indirect cu compoziția chimică și / sau structura probei analizate.

I. 1. Clasificare metodelor instrumentale de analiză

În funcție de proprietatea fizică măsurată, metodele instrumentale pot fi împărțite în mai multe categorii, prezentate schematic în tabelul I. 1.

Tabelul I. 1. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză.

Proprietatea fizică măsurată	Metoda de analiză instrumentală
Mărime de natură electrică: - potențial de electrod - intensitatea curentului electric - rezistența electrică	Metode electroanalitice: - potențimetrie - voltametrie, polarografie, amperometrie - conductometrie
Mărime de natură optică: - emisia, absorbția, difuzia, difracția, refracția radiațiilor electromagnetice	Metode optice de analiză: - spectrometria de absorbție / emisie atomică - spectrometria de absorbție moleculară (UV, VIS, IR) - spectrometria de fluorescență - nefelometria; turbidimetria, etc.
Proprietăți de natură termică Proprietăți magnetice	Metode termice de analiză: termogravimetria Metode magnetice: - spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN) - spectrometria de rezonanță electronică de spin
Raportul masă / sarcină	Metode fragmentometrice: - spectrometria de masă
Radioactivitatea naturală sau indusă	Metode radiochimice: - diluție izotopică - activare cu neutroni

Deși această clasificare nu cuprinde totalitatea metodelor instrumentale, ea oferă o imagine de ansamblu asupra diversității acestor metode de analiză. Toate aceste metode pot fi utilizate pentru a obține informații referitoare la compoziția chimică și / sau structura probei supusă analizei.

I. 2. Aparatura utilizată în analiza instrumentală

Efectuarea unei analize instrumentale necesită, de cele mai multe ori, utilizarea unor echipamente complexe de laborator, și implică parcurgerea a două etape:

- excitarea sistemului chimic studiat (a probei de analizat) – prin aplicarea unui semnal de intrare, de natură fizică sau chimică;
- măsurarea semnalului de ieșire al sistemului – denumit și semnal analitic sau răspuns.

Pentru realizarea acestui lucru, aparatele utilizate în analiza instrumentală trebuie să conțină următoarele părți componente:



Figura I. 1. Schema bloc a unui aparat utilizat în analiza instrumentală.

a) **Generatorul de semnal** – reprezintă sursa de semnal și este o mărime fizică sau chimică care indică prezența și concentrația speciei de analizat în probă;

b) **Traductorul** – transformă semnalul primit de la probă într-un semnal (de cele mai multe ori de natură electrică, de ex. curent electric sau tensiune) legat printr-o anumită relație cu mărimea de măsurat;

c) **Procesorul de semnal** – modifică semnalul „tradus”, și îl transformă într-o formă accesibilă pentru măsurare (prin amplificare, integrare, etc.);

d) **Înregistratorul** – convertește semnalul procesat într-un semnal vizibil (ușor de observat), de ex. poziția acului indicator pe o scală gradată, afișarea de unități digitale, etc.

Întotdeauna, după aplicarea unui semnal de intrare rezultă mai multe semnale de ieșire. Dintre acestea, în analiza cantitativă, se aleg doar acele semnale care dau informațiile cele mai utile, au sensibilitatea și selectivitatea cea mai mare, se pot măsura rapid și pot fi interpretate teoretic. Semnalele de ieșire care îndeplinesc aceste cerințe se numesc *semnale analitice*.

Pentru a putea înregistra semnalele analitice, aparatele utilizate în analiza instrumentală trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- raportul semnal / zgomot să aibă o valoare mare;
- viteza de afișare a rezultatului să fie cât mai mare;
- aparatul să aibă o construcție cât mai simplă;
- să aibă o sensibilitate și o specificitate adecvată;
- instrumentul să măsoare funcția de transfer (raportul dintre semnalul de intrare și cel de ieșire) liniară și cu panta mare.

Principalul dezavantaj al metodelor instrumentale de analiză îl constituie faptul că aceste metode sunt *metode relative* (comparative), care necesită *etalonarea* aparaturii utilizate. Etalonarea se realizează cu ajutorul unor etaloane care au o concentrație bine cunoscută a speciei de analizat.

I. 3. Analiza cantitativă

Pentru determinarea concentrației speciilor de analizat (analiza cantitativă) pot fi folosite două categorii de metode instrumentale de analiză, și anume:

- metode directe;
- metode indirecte (titrări instrumentale).

Metodele directe au la bază dependența dintre semnalul analitic măsurat de aparat, de natura și concentrația speciei de analizat din probă. De cele mai multe ori această dependență este una liniară, care se exprimă printr-o relație simplă de directă proporționalitate:

$$\text{Semnal analitic} = k \cdot c \quad (I. 1)$$

unde: k – constantă de proporționalitate; c – concentrația speciei de analizat din probă.

Pe baza acestei dependențe, concentrația speciei de analizat din proba supusă analizei poate fi determinată folosind:

- a) metoda comparației simple;
- b) metoda curbei de etalonare;
- c) metoda adaosului.

a) *Metoda comparației simple* – în acest caz se analizează o singură soluție etalon de concentrație cunoscută (c_e) pentru care se măsoară semnalul analitic (S_e), și proba de analizat de concentrație necunoscută (c_x), pentru care se măsoară semnalul analitic (S_x).

Pentru fiecare din cele două probe analizate se poate scrie relația de dependență liniară:

$$S_e = k \cdot c_e \quad (1.2)$$

$$S_x = k \cdot c_x$$

iar, valoarea lui c_x se determină din raportul:

$$\frac{S_e}{S_x} = \frac{c_e}{c_x} \Rightarrow c_x = c_e \cdot \frac{S_x}{S_e} \quad (1.3)$$

b) *Metoda curbei de etalonare* – este cea mai frecvent utilizată metodă pentru determinările cantitative, și presupune parcurgerea a două etape: - trasarea curbei de etalonare;

-determinarea concentrației speciei de analizat prin interpolare liniară grafică.

Pentru *trasarea curbei de etalonare* se prepară o serie etaloane (4 – 6 etaloane), care conțin specia de analizat în concentrații cunoscute și crescătoare. De asemenea, probele etalon folosite pentru etalonare trebuie să aibă o compoziție cât mai apropiată de cea a probelor de analizat, în ceea ce privește speciile chimice coprezente (să aibă efect de matrice similar). Pentru prepararea etaloanelor se utilizează substanțe cu puritate corespunzătoare, iar condițiile de lucru trebuie riguros controlate.

Se măsoară „semnalul analitic” (S) pentru fiecare etalon preparat. Este recomandat să se efectueze mai multe măsurători pentru fiecare soluție în parte, în calcul luându-se media acestor valori. Curba de etalonare se obține reprezentând grafic variația semnalului analitic obținut în funcție de concentrația (c) etaloanelor (figura 1. 2). Curbele de

etalonare depind semnificativ de condițiile de lucru, și de aceea trebuie verificate periodic.

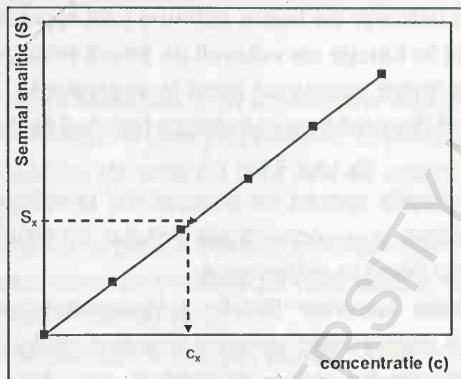


Figura 1. 2. Reprezentarea schematică a curbei de etalonare.

În aceleași condiții experimentale, se măsoară semnalul analitic al probei de analizat (S_x), iar prin interpolare liniară grafică se obține valoarea concentrației (c_x) din proba analizată.

c) *Metoda adaosului* – este utilizată mai ales pentru probe complexe în care efectul datorat celorlalți componenți din probă (matricea) este semnificativ, și se realizează astfel: în soluția probei de analizat, de concentrație c_x pentru care se măsoară un semnal analitic S_x , se adaugă o cantitate bine determinată dintr-o soluție etalon (care conține specia de analizat într-o concentrație bine cunoscută, c_e), pentru care se măsoară semnalul analitic S_{x+e} .

Concentrația speciei de analizat din probă (c_x) se calculează din raportul:

$$\frac{S_x}{S_{x+e}} = \frac{c_x}{c_e + c_x} \quad (1.4)$$

Metodele indirecte (titrările instrumentale) urmăresc variația semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat pe parcursul titrării.

În titrările instrumentale (titrări care se realizează în absența indicatorilor), titrantul se adaugă atât până la punctul de echivalență, cât

și după acest punct. Prin urmare, curbele de titrare instrumentale vor fi întotdeauna alcătuite din două porțiuni, care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență.

Cu ajutorul curbelor de titrare obținute prin reprezentarea variației semnalului analitic în funcție de volumul de titrant adăugat, se determină grafic volumul de titrant consumat până la echivalență, iar concentrația speciei de analizat din probă se calculează folosind legea echivalențelor:

$$c_x \cdot v_{pb} = c_t \cdot v_t^e \quad (I. 5)$$

unde: c_x – concentrația speciei de analizat din probă; v_{pb} – volumul de probă supus analizei; c_t – concentrația soluției de titrant; v_t^e – volumul de titrant consumat până la echivalență.

În majoritatea cazurilor titrările instrumentale sunt utilizate în analiza cantitativă atunci când varianta directă a metodei instrumentale nu poate fi aplicată pentru specia de analizat, sau când sensibilitatea și precizia metodei directe este prea mică (fie datorită caracteristicilor speciei analizate, fie datorită efectului de matrice).

Capitolul II. METODE ELECTROANALITICE

Metodele electroanalitice sunt o categorie importantă de metode instrumentale de analiză, în care *proprietatea corelată direct sau indirect cu concentrația speciei de analizat este una de natură electrică* (curent electric, tensiune).

Aplicabilitatea largă a metodelor electroanalitice este datorată în principal numărului mare de avantaje pe care aceste metode le au, cele mai importante dintre acestea fiind:

- aceste metode pot fi utilizate numai pentru analiza probelor în soluție sau în topitură, și în care există ioni;
- pot fi utilizate pentru determinarea oricărei specii care este implicată direct sau indirect într-o reacție cu transfer de electroni;
- sunt metode sensibile, permit determinarea cu ușurință a unor concentrații de ordinul 10^{-6} - 10^{-8} mol/l;
- pentru realizarea analizei sunt necesare volume mici de probă;
- permit efectuarea măsurătorilor „in vivo”;
- aparatura utilizată este destul de ieftină.

În sensul cel mai general, utilizarea unei metode electroanalitice presupune generarea unui *semnal de excitație* (de intrare) care interacționează cu proba de analizat. Semnalul obținut în urma acestei interacții ajunge la un traductor care transformă parametrul concentrației într-o mărime de natură electrică, ușor de măsurat experimental, denumită *semnalul de răspuns*. Traductorii care realizează această transformare a concentrației într-o mărime de natură electrică se numesc *electrozi*.

O limitare a metodelor electroanalitice o reprezintă faptul că întotdeauna la efectuarea determinărilor experimentale trebuie utilizați cel puțin doi electrozi, motiv pentru care trebuie luate în considerare fenomenele care au loc la ambii electrozi, chiar dacă interes analitic prezintă numai fenomenele ce au loc la un electrod.

În funcție de natura semnalului de răspuns, metodele electroanalitice pot fi grupate în mai multe categorii, categorii care sunt prezentate schematic în figura II. 1.

II. 1. Electrozi. Reacții electrochimice. Potențial de electrod

În general, un *electrod* este definit ca fiind *un conductor electronic în contact cu un conductor ionic*. Cel mai simplu electrod este constituit dintr-un fir metalic în contact cu soluția ionilor săi (soluție de electrolit).

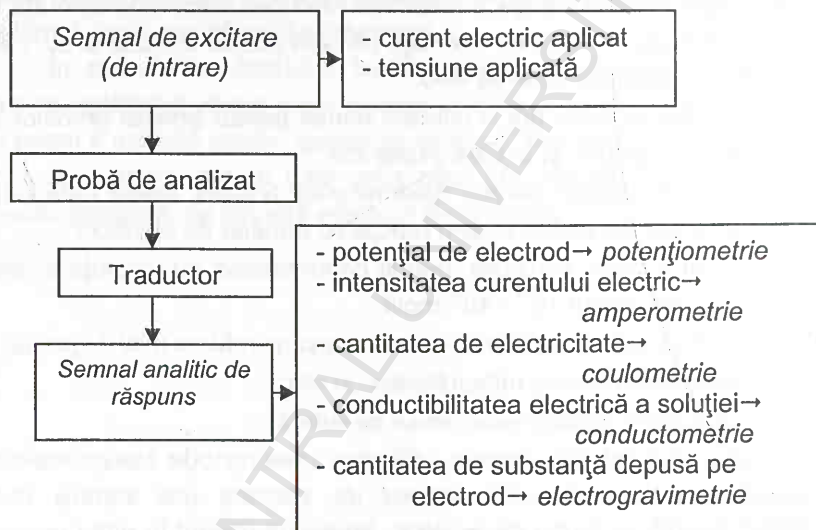


Figura II. 1. Clasificarea metodelor electroanalitice.

Totalitatea fenomenelor care au loc la interfața electrod (solid) / soluție de electrolit (lichid) se numesc *proces de electrod*, și acestea includ:

- reacții electrochimice;
- fenomene de transport a materiei în soluție.

a. Reacțiile electrochimice sunt reacții cu schimb de electroni care au loc la suprafața electrozilor. Spre deosebire de reacțiile de oxido-reducere care au loc în mediu omogen, în cazul reacțiilor electrochimice transferul de electroni are loc între electrodul solid și o

specie oxidantă sau reducătoare din soluție, adică în mediu heterogen. Specia capabilă să se oxideze sau să se reducă pe suprafața unui electrod se numește generic *specie electroactivă*.

Dacă o plăcuță de metal M este imersată în soluția ionilor săi (M^{n+}), pot apare următoarele situații:

■ *metalul se dizolvă și pune în libertate ioni M^{n+} care trec în soluție:*



În acest caz:

- electronii cedați sunt preluați de electrodul metalic care se încarcă negativ;

- reacția electrochimică care are loc este una de oxidare;

- electrodul pe suprafața căruia are loc o reacții chimică de oxidare se numește, prin definiție, *anod*;

- ionii pozitivi din soluție sunt atrași pe suprafața electrodului, astfel încât la limita de separare electrod / soluție se formează un *strat dublu electric*.

■ *ionii metalici din soluție se reduc și se depun pe plăcuța metalică:*



În acest caz:

- electrodul cedează electroni și se încarcă cu sarcini pozitive;

- reacția electrochimică care are loc este una de reducere;

- electrodul pe suprafața căruia are loc reacția de reducere se numește, prin definiție, *catod*;

- ionii negativi din soluție sunt atrași pe suprafața electrodului, astfel încât la limita de separare electrod / soluție se formează un *strat dublu electric*.

Diferența de încărcare electrică care se stabilește la interfața electrod/soluție (stratul dublu electric), în condiții de echilibru termodinamic, se numește *potențial de electrod*, și se notează cu E.

Valoarea potențialului de electrod depinde de natura și activitatea speciei electroactive din soluție, și este dat de *relația lui Nernst*:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (\text{II. 1})$$

unde: R – constanta universală a gazelor; T – temperatura absolută; F – numărul lui Faraday; n – numărul de electroni schimbați în reacția electrochimică; $a_{M^{n+}}$ – activitatea formei oxidate (activitatea formei reduse, metalul în stare solidă, este egală cu unitatea).

Pentru un electrod dat, termenul $E_{M^{n+}/M}^0$ se numește *potențialul standard de electrod*. Această mărime are o valoare constantă care depinde doar de natura cuplului redox M^{n+}/M implicat în reacția electrochimică.

Cel de al doilea termen al ecuației lui Nernst arată dependența dintre potențialul de electrod și activitatea speciei care participă la reacția electrochimică, și reprezintă *caracteristica cantitativă*.

b. Fenomene de transport a materiei în soluție trebuie luate în considerare în descrierea metodelor electroanalitice, deoarece desfășurarea reacțiilor electrochimice determină modificarea concentrației speciei electroactive la suprafața electrodului.

Transportul speciei electroactive din soluție la suprafața electrodului se poate realiza prin trei modalități distincte, și anume:

- *migrare* – reprezintă deplasarea ordonată a ionilor sub acțiunea câmpului electric;
- *difuzie* – este deplasarea ionilor sub acțiunea gradientului de concentrație;
- *convecție* – deplasarea ionilor sub acțiunea forțelor mecanice (agitarea mecanică a soluției).

Deplasarea speciilor chimice prin migrare și convecție se desfășoară pe porțiuni mari ale volumului de soluție sau chiar în întreaga masă a acesteia. Spre deosebire de migrare și convecție, difuzia are loc numai în imediata vecinătate a suprafeței electrodului.

II. 2. Celule electrochimice

Potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoare absolută; experimental se măsoară întotdeauna diferența de potențial dintre doi sau mai mulți electrozi ai unei *celule electrochimice*. În cazul cel mai

simplu, o celulă electrochimică constă din doi electrozi imersați în soluția unui electrolit.

În funcție de construcția lor, celulele electrochimice pot fi:

- *celule electrochimice fără joncțiune* – când cei doi electrozi sunt imersați în soluția aceluiași electrolit (cazul a);

- *celule electrochimice cu joncțiune* – când electrozii sunt introduși în două compartimente ale celulei, care conțin soluții de compoziție diferită și care sunt separate de o joncțiune, construită dintr-o masă poroasă (cazul b). Joncțiunea are rolul de a împiedica amestecarea soluțiilor din cele două compartimente, dar totodată de a permite deplasarea ionilor, asigurând astfel contactul electric dintre cele două compartimente.

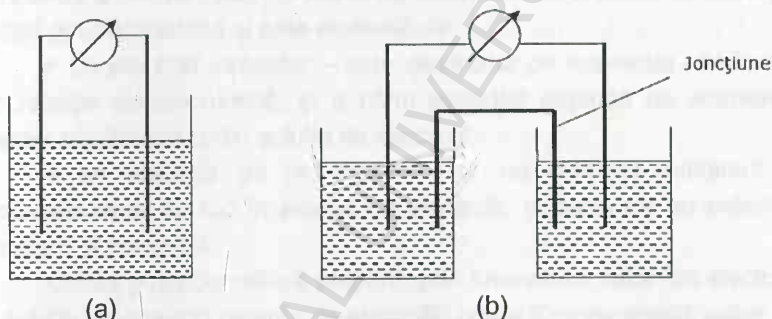


Figura II. 2. Reprezentarea schematică a celulelor electrochimice.

Din punct de vedere al proceselor electrochimice care au loc la suprafața electrozilor, celulele electrochimice pot fi:

- *celule de tip element galvanic* – aici reacțiile electrochimice au loc spontan, în lipsa unui curent electric exterior;

- *celule de electroliză* – în acest caz reacțiile electrochimice se desfășoară sub acțiunea unei tensiuni exterioare generată de o sursă de curent electric.

Indiferent de modul de desfășurare a reacțiilor electrochimice, la reprezentarea unei celule electrochimice se notează *în stânga* electrodul la care are loc procesul de oxidare electrochimică (anodul), iar *în dreapta* electrodul la care are loc procesul de reducere electrochimică (catodul).

Tensiunea electromotoare a celulei (E_{tem}) reprezintă diferența de potențial care se stabilește între cei doi electrozi, și este dată de relația:

$$E_{\text{tem}} = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (\text{II. 2})$$

și este mărimea care se determină experimental.

- pentru celulele de tip element galvanic: $E_{\text{tem}} = E_c - E_a + E_j$;
- pentru celulele de electroliză: $E_{\text{tem}} = E_a - E_c + iR$;

unde: E_a – potențialul de electrod al anodului; E_c – potențialul de electrod al catodului; E_j – potențial de joncțiune; iR – căderea ohmică de potențial.

Capitolul III. METODE POTENȚIOMETRICE

Metodele potențimetrice se bazează pe măsurarea potențialului unui electrod imersat în soluția unui electrolit ce conține specia de analizat.

Deoarece, potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoare absolută, experimental se măsoară valoarea tensiunii electromotoare a unei celule electrochimice de tip element galvanic, formată prin asocierea a doi electrozi. O astfel de celulă electrochimică se numește *celulă potențimetrică* și este alcătuită din:

- *un electrod indicator* – este electrodul pe suprafața căruia are loc reacția electrochimică, și a cărui potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția de electrolit;

- *un electrod de referință* – este un electrod indiferent la procesele care au loc în soluția de electrolit, și care are un potențial constant și cunoscut.

Celula potențimetrică obținută prin imersarea celor doi electrozi în soluția de analizat (soluție de electrolit) poate fi reprezentată astfel:

electrod de referință/soluția de analizat/electrod indicator

Prin convenție, în celula potențimetrică electrodul indicator este catodul (electrodul din dreapta), iar electrodul de referință este anodul (electrodul din stânga).

III. 1. Electrozi utilizați în potențimetrie

În general, celulele potențimetrice se obțin prin asocierea unui electrod indicator și a unui electrod de referință.

Electrozii indicatori sunt electrozi a căror potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția de analizat, și a căror caracteristici principale sunt:

- electrodul este specific sau selectiv pentru specia analizată (este reversibil în raport cu analitul);

• variația potențialului în funcție de activitatea speciei de analizat verifică relația lui Nernst;

- potențialul electrodului este reproductibil și se stabilește rapid;
- electrodul este stabil în timp.

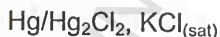
În funcție de construcția lor, de mecanismul care determină apariția potențialului de electrod și de specia în raport cu care sunt reversibili, există mai multe tipuri de electrozi indicatori (tabelul III. 1).

Electrozii de referință sunt electrozi care au un potențial constant și cunoscut. În determinările potențimetrice se utilizează două tipuri de astfel de electrozi, și anume:

- electrodul de calomel;
- electrodul argint – clorură de argint.

a) Electrodul de calomel – este construit dintr-un strat de mercur în contact cu clorură mercuroasă (calomel) și o soluție de KCl saturată în calomel (Hg_2Cl_2).

Schematic lanțul electrochimic al acestui electrod se poate scrie:



iar procesul electrochimic care generează potențialul de electrod este:



În aceste condiții, potențialul electrodului de calomel este dat de relația:

$$E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{III. 1})$$

Dar, ionii de Hg_2^{2+} provin din disocierea calomelului (Hg_2Cl_2): $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^-$; $P_s = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$; prin urmare, expresia potențialului de electrod se poate scrie:

$$E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg P_s - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \text{ sau } E = E^{0'} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{III. 2})$$

unde: $E^{0'}$ - este potențialul standard aparent.

Conform relației (III. 2), atunci când activitatea ionilor clorură din soluție este constantă, potențialul acestui electrod este constant și poate fi utilizat ca electrod de referință în potențimetrie. Din această cauză, în construcția electrodului de calomel se utilizează soluții de KCl de concentrație bine cunoscută, iar valoarea potențialului de electrod depinde de concentrația acesteia (tabelul III. 2).

Tabelul III. 1. Exemple de electrozi indicatori utilizați în potențiometrie.

Electrod indicator		Reprezentarea electrochimică	Procesul generator de potențial	Potențialul de electrod	Observații
Metalici	de speța I	$M / M^{n+} //$	$M^{n+} + n e \rightarrow M$	$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$	- este reversibil în raport cu specia M^{n+}
	de speța II	$M^{n+} / MA_{(s)}, M'A_{(sol)} //$	$MA + n e \rightarrow M^{0n+} + A^{n-}$	$E = E^0 - \frac{(0,059)}{n} \lg a_{A^{n-}}$	- este reversibil în raport cu anionul A^{n-}
	de speța III	$M_1 / M_1X_{(s)}, M_2X_{(s)}, M_{2(sol)} //$	$M_1 + M_2X - n e \rightarrow M_1X_{(s)} + M_2^{n+} (sol)$	$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M_2^{n+}}$	- este reversibil în raport cu specia M_2^{n+}
Redox		Pt / ox, red //	ox + n e ⁻ → red	$E = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$	- potențialul depinde de activitățile speciilor ox și red din soluție
Electrodul cu membrană de sticlă		$E_{H^+} / \text{soluție } H_1^+ = \text{constant} / \text{soluție } H_2^+ = \text{necunoscut}$	$H_1^+ \rightleftharpoons H_2^+$	$E = E_m^0 + 0,059 \lg a_{H_2^+}$	- este utilizat pentru determinarea pH-ului

Tabelul III. 2. Valoarea potențialului electrodului de calomel în funcție de concentrația soluției de KCl.

Concentrația KCl, mol/l	0,1	1,0	3,0	Soluție saturată
$E_{\text{calomel}}, \text{ V}$	0,337	0,284	0,250	0,244

Principalele avantaje ale utilizării electrodului de calomel sunt:

- poate fi utilizat și în medii neapoase;
- rezistă până la temperaturi de 80 °C (la temperaturi mai ridicate are loc descompunerea calomelului).

b) Electrodul argint-clorură de argint este alcătuit dintr-un fir de argint pe care s-a depus electrolitic AgCl, în contact cu o soluție saturată de KCl.

Lanțul electrochimic al acestui electrod se poate scrie:



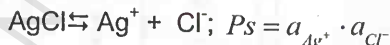
iar procesul electrochimic care generează potențialul de electrod este:



Potențialul electrodului de argint-clorură de argint este dat de relația:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (\text{III. 3})$$

Dar, ionii de Ag^+ provin din disocierea precipitatului de AgCl:



În aceste condiții, expresia potențialului de electrod se poate scrie:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \lg P_s - \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Cl}^-} \text{ sau } E = E^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{III. 4})$$

unde: E^0 - este potențialul standard aparent.

Și în acest caz, atunci când activitatea ionilor Cl^- din soluție este constantă, potențialul electrodului de argint-clorură de argint este constant, iar acesta poate fi utilizat ca electrod de referință. Prezența ionilor Br^- și a oxigenului dizolvat poate modifica însă, valoarea potențialului acestui electrod.

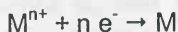
III. 2. Legea cantitativă a potențimetriei

Tensiunea electromotoare a unei celule potențimetrice, alcătuită dintr-un electrod indicator și un electrod de referință, se măsoară la o valoare practic zero a curentului electric care circulă între cei doi electrozi, și este dată de relația:

$$E_{tem} = \Delta E = E_c - E_a + E_j = E_I - E_R + E_j \quad (III. 5)$$

unde: E_I – potențialul electrodului indicator; E_R – potențialul electrodului de referință; E_j – potențial de joncțiune.

Dacă procesul electrochimic care are loc la suprafața electrodului indicator este:



atunci potențialul electrodului indicator va depinde de activitatea ionilor M^{n+} , conform legii lui Nernst:

$$E_I = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (III. 6)$$

În aceste condiții, tensiunea electromotoare a celulei potențimetrice va fi dată de expresia:

$$E_{tem} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} - E_R + E_j \quad (III. 7)$$

Dar, mărimile $E_{M^{n+}/M}^0$, E_R și E_j au valori constante în condiții experimentale bine precizate, și prin urmare relația de mai sus devine:

$$E_{tem} = K + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (III. 8)$$

unde: K – constantă de proporționalitate.

Această ultimă relație reprezintă *legea cantitativă a potențimetriei*, și arată dependența dintre mărimea măsurată experimental – tensiunea electromotoare, și activitatea speciei de analizat din soluție.

Din păcate, această relație nu poate fi utilizată în cazul metodelor potențimetrice directe, datorită faptului că dependența dintre tensiunea electromotoare și activitatea speciei de analizat din soluție este una logaritmică.

Pentru a elimina acest inconvenient se procedează la liniarizarea ei, iar acest lucru se realizează prin definirea exponentului pM :

$$pM = -\lg a_{M^{n+}} \quad (\text{III. 9})$$

În aceste condiții, relația (III. 8) se poate scrie:

$$E_{\text{tem}} = K - \frac{0,059}{n} pM \quad (\text{III. 10})$$

iar dependența dintre tensiunea electromotoare măsurată experimental și mărimea direct legată de activitatea (concentrația) speciei de analizat din soluției devine una liniară.

III. 3. Variante analitice ale metodelor potențiometrice

În funcție de modul în care se realizează determinarea cantitativă a activității speciei electroactive din soluția de analizat, metodele potențiometrice pot fi:

- metode directe (pH-metria, pX-metria);
- metode indirecte (titrarea potențiometrică).

III. 3. 1. Metoda potențiometrică directă

Determinarea activității unei specii ionice prin metoda potențiometrică directă este posibilă numai atunci când se poate construi o celulă potențiometrică adecvată. Acest lucru presupune existența unui electrod selectiv (electrodul indicator) a cărui potențial să depindă numai de activitatea speciei de analizat din soluție.

În aceste condiții, se măsoară tensiunea electromotoare a soluției de analizat, iar activitatea speciei electroactive poate fi determinată folosind:

a) *metoda comparației simple* – presupune compararea soluției de analizat cu o soluție etalon (soluție în care activitatea speciei de analizat este cunoscută și care are aproximativ aceeași compoziție ca și soluția de analizat).

Pentru fiecare din cele două soluții se măsoară experimental tensiunea electromotoare:

$$E_{tem}^e = K - \frac{0,059}{n} pM_e \quad (III. 11)$$

$$E_{tem}^x = K - \frac{0,059}{n} pM_x$$

iar activitatea speciei de analizat se calculează din raportul celor două relații:

$$pM_x = pM_e + \frac{n(E_e - E_x)}{0,059} \quad (III. 12)$$

unde: indicele „e” se referă la soluția etalon, iar indicele „x” la soluția de analizat.

b) *metoda curbei de etalonare* – în acest caz soluția de analizat se compară cu mai multe soluții etalon (4 – 6 soluții). Practic se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduc succesiv fiecare soluție etalon, în ordinea crescătoare a concentrațiilor, și se reprezintă grafic curba de etalonare (figura III. 1).

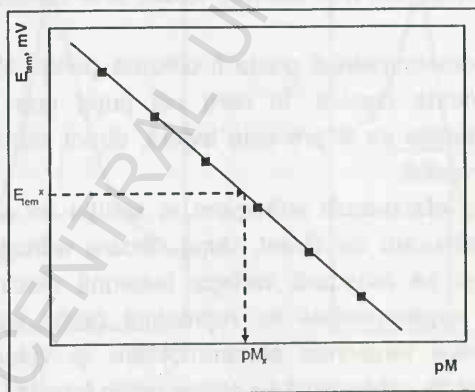


Figura III. 1. Aliura curbei de etalonare obținută în cazul determinărilor potențimetrice.

În aceleași condiții experimentale se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduce soluția de analizat, iar prin interpolare liniară grafică se determină valoarea lui pM_x . Cu ajutorul valorii lui pM_x se calculează apoi activitatea speciei electroactive din soluția de analizat (a_x).

$$a_{M_x} = 10^{-pM_x} \quad (\text{III. 13})$$

Principalele avantaje ale metodei potențiometrice directe sunt determinate atât de simplitatea și rapiditatea metodei, cât și de ușurința cu care această metodă poate fi adaptată la determinările în flux continuu.

III. 3. 2. Metoda potențiometrică indirectă (Titrarea potențiometrică)

Această metodă este utilizată atunci când pentru specia de analizat nu poate fi construit un electrod indicator selectiv și stabil în timp, și constă în *măsurarea variației tensiunii electromotoare în funcție de volumul de titrant adăugat*.

Celula potențiometrică este alcătuită în acest caz, dintr-un electrod indicator (electrod redox, electrod indicator de pH, etc.) și un electrod de referință, cel mai frecvent folosit fiind electrodul saturat de calomel.

Titrarea potențiometrică poate fi utilizată pentru toate tipurile de reacții din titrimetria clasică, în care cel puțin una dintre speciile participante la reacția de titrare este legată, direct sau indirect, de un sistem redox reversibil.

Titrarea se efectuează adăugând în soluția de analizat volume mici și exact măsurate de titrant, după fiecare adăugare soluția se omogenizează și se măsoară variația tensiunii electromotoare. Cu ajutorul datelor experimentale se reprezintă grafic curba de titrare (dependența dintre tensiunea electromotoare și volumul de titrant adăugat). Punctul de echivalență se obține grafic folosind:

a) *metoda curbei normale* – în acest caz pentru stabilirea punctului de echivalență se procedează astfel: se prelungesc cele două porțiuni liniare ale curbei de titrare și se construiește o dreaptă astfel încât suprafața delimitată de deasupra curbei să fie egală cu suprafața de sub curbă (figura III. 2). Punctul de intersecție dintre dreapta trasată și curba de titrare permite determinarea volumului de titrant consumat la punctul de echivalență (V_e , ml).

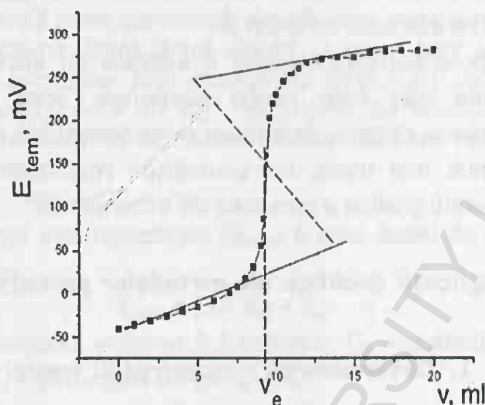


Figura III. 2. Aliura curbei de titrare potențiometrică.

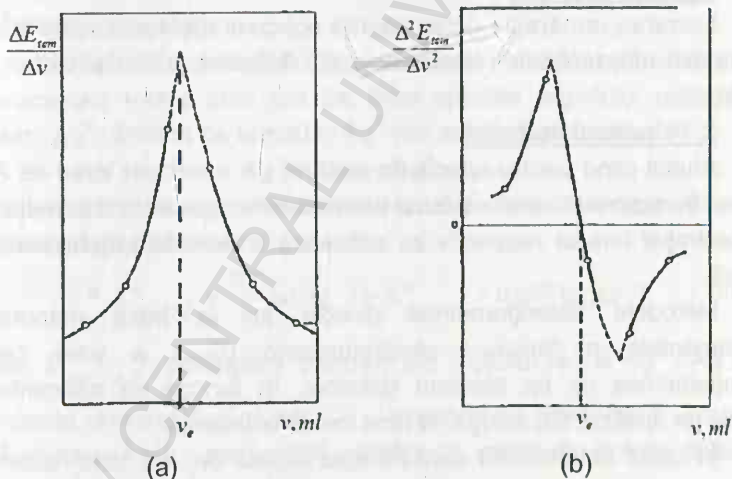


Figura III. 3. Aliura curbelor derivate: (a) – derivata de ordin I; (b) – derivata de ordin II.

b) metoda curbelor derivate – este o metodă mult mai precisă și se utilizează atunci când variația de potențial din jurul punctului de echivalență nu este atât de evident. În acest caz se construiește derivata de ordin I și derivata de ordin II (figura III. 3), iar punctul de

echivalență corespunde maximului derivatei de ordin I, sau punctului de trecere prin zero a derivatei de ordin II.

Titrarea potențiometrică poate fi utilizată cu succes la analiza soluțiilor colorate sau care conțin suspensii. Spre deosebire de metodele titrimetrice clasice, în titrarea potențiometrică timpul necesar analizei este mult mai mare, iar acuratețea rezultatelor depinde de precizia determinării grafice a punctului de echivalență.

III. 4. Aplicații analitice ale metodelor potențiometrice

III. 4. 1. Determinarea concentrației ionului de Ag^+ prin potențiometrie directă

1. Scopul lucrării

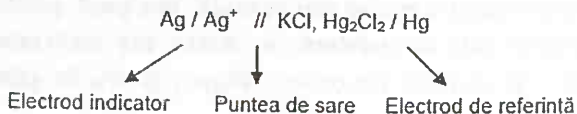
Lucrarea urmărește determinarea concentrației ionului de Ag^+ din măsurători de tensiune electromotoare, folosind metoda curbei de etalonare.

2. Principiul metodei

Atunci când pentru specia de analizat (în acest caz ionul de Ag^+) poate fi construit un electrod ion-selectiv, pentru determinarea concentrației ionului respectiv se utilizează o metodă potențiometrică directă.

Metodele potențiometrice directe au la bază măsurarea experimentală a tensiunii electromotoare (E_{tem}) a unei celule potențiometrice de tip element galvanic, în funcție de concentrația speciei de analizat din soluție, la tărie ionică constantă.

În cazul determinării concentrației ionului de Ag^+ este necesară utilizarea unei celule potențiometrice cu joncțiune (vezi figura II. 2), alcătuită dintr-un electrod indicator – *electrodul fir de argint*, și un electrod de referință – *electrodul de calomel*, și poate fi reprezentată prin lanțul electrochimic:



Observație: La determinarea concentrației ionului de argint folosind o metodă potențiometrică directă este necesară utilizarea unei celule cu joncțiune (cele două soluții în care sunt imersați cei doi electrozi sunt conectate prin intermediul unei punți de sare) pentru a evita precipitarea ionilor de Ag^+ din soluția de analizat sub acțiunea ionilor Cl^- , care intră în alcătuirea electrodului de referință, conform reacției:



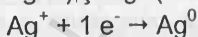
Tensiunea electromotoare (E_{tem}) a unei astfel de celule se poate scrie sub forma:

$$E_{\text{tem}} = E_I - E_R + E_J \quad (\text{III. 14})$$

unde: E_I – potențialul electrodului indicator; E_R – potențialul electrodului de referință; E_J – potențiale de joncțiune.

Deoarece, în condiții experimentale date, potențialul electrodului de referință și potențialele de joncțiune sunt constante $\Rightarrow$ tensiunea electromotoare măsurată experimental va depinde doar de potențialul electrodului indicator.

La rândul lui, potențialul la electrodului indicator apare ca urmare a procesului redox care are loc între speciile argintului prezente în sistem: Ag^0 (din firul de argint), și Ag^+ (din soluție), și anume:



iar, dependența acestuia de concentrația Ag^+ din soluția de analizat este dată de relația lui Nernst:

$$E_I = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0}^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] \quad (\text{III. 15})$$

unde: $E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0}^0$ – potențialul standard ale cuplului redox $\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0$; R – constanta universală a gazelor; T – temperatura absolută; F – numărul lui Faraday; $[\text{Ag}^+]$ – concentrația ionilor de argint din soluția analizată, exprimată în mol/l.

Observații:

1. Procesul redox care are loc între speciile de argint este cel de reducere, și este determinat de faptul că Ag este situat după H în seria activității electrochimice (metal nobil), și prin urmare tinde spontan să se reducă.

2. Relația de mai sus este valabilă numai când soluțiile analizate au tărie ionică constantă, deoarece numai în aceste condiții concentrația speciei de analizat este egală cu activitatea acesteia.

În aceste condiții expresia tensiunii electromotoare se poate scrie:

$$E_{\text{tem}} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] - E_R + E_J \quad (\text{III. 16})$$

iar prin regruparea termenilor, se obține

$$E_{\text{tem}} = \text{const} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] \quad (\text{III. 17})$$

Această ultimă relație redă dependența dintre tensiunea electromotoare, măsurată experimental, și concentrația ionului Ag^+ din soluția de analizat, și reprezintă *legea cantitativă a metodei*. Deoarece această dependență este una logaritmică, ea nu poate fi utilizată pentru trasarea curbei de etalonare, ci trebuie mai întâi liniarizată.

Pentru liniarizarea relației de mai sus, se definește exponentul ionului de argint (similar cu pH-ul): $\text{pAg} = - \lg [\text{Ag}^+]$, iar relația (III. 17) devine:

$$E_{\text{tem}} = \text{const} - 0,059 \text{pAg} \quad (\text{III. 18})$$

Această ecuație ce poate fi utilizată pentru determinarea experimentală a concentrației ionilor Ag^+ din soluția de analizat, din măsurători de tensiune electromotoare, folosind *metoda curbei de etalonare*.

Pentru *trasarea curbei de etalonare* sunt necesare 4 – 6 soluții etalon (care au o concentrație cunoscută a ionului de Ag^+). Pentru fiecare soluție se măsoară tensiunea electromotoare a celulei potențimetrice, și se reprezintă grafic dependența dintre valorile obținute și valoarea pAg corespunzătoare fiecărei soluții în parte (figura III. 4).

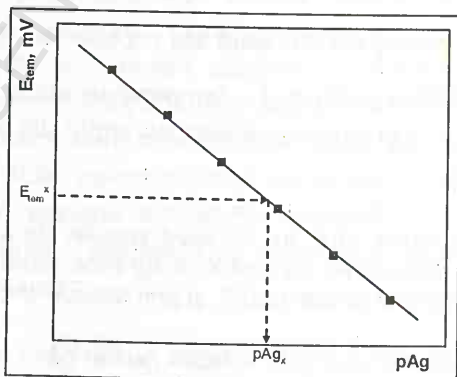


Figura III. 4. Determinarea concentrației ionului Ag^+ folosind metoda curbei de etalonare.

În aceleași condiții experimentale se măsoară tensiunea electromotoare corespunzătoare soluției de analizat (proba necunoscută – E_{tem}^x), iar prin interpolare liniară grafică se determină valoarea lui pAg_x pentru soluția analizată.

Cu ajutorul valorii pAg_x determinată din curba de etalonare (grafic) se calculează concentrația ionului Ag^+ .

3. Modul de lucru

Pentru determinarea potențiometrică a concentrației Ag^+ se va utiliza metoda curbei de etalonare, iar tensiunea electromotoare va fi măsurată experimental cu ajutorul unei celule potențiometrice cu joncțiune.

a) Trasarea curbei de etalonare:

▲ se prepară 4 soluții etalon, cu concentrații ale Ag^+ cuprinse în domeniul de liniaritate al metodei (între 10^{-5} - 10^{-2} mol/l). Pentru aceasta se utilizează o soluție stoc de Ag^+ de concentrație 10^{-1} mol/l, iar soluțiile etalon se prepară în flacoane cotate de 50ml, curate și uscate. În fiecare flacon se va introduce:

- 5 ml de electrolit indiferent (soluție de KNO_3 1M) pentru a asigura tăria ionică constantă a soluțiilor;

- v ml soluție stoc de Ag^+ , calculat astfel încât concentrația finală a soluțiilor să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei;

și se completează până la semn cu apă dublu distilată (liberă de ioni clorură).

Exemplu de calcul: pentru a calcula volumul de soluție stoc necesară pentru prepararea soluțiilor din curba de etalonare se procedează astfel: să considerăm că prima soluție etalon are concentrația $c_1 = 10^{-2}$ mol/l. Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc 10^{-1} mol/l Ag^+ este necesar ca prin diluare la flacon cotate de 50 ml să obținem concentrația dorită.

Conform, legii diluției avem:

$$c_i \cdot v_i = c_f \cdot v_f$$

unde: c_i , v_i – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale; c_f , v_f – concentrația, respectiv volumul soluției finale.

$$\Rightarrow v_i = \frac{c_f \cdot v_f}{c_i} \text{ sau } v_i = \frac{10^{-2} \cdot 50}{10^{-1}} = 5 \text{ ml soluție stoc}$$

Deci, pentru a prepara soluția etalon de concentrație 10^{-2} mol/l avem nevoie de 5 ml soluție Ag^+ , 10^{-1} mol/l. În același mod se prepară și celelalte soluții necesare pentru trasarea curbei de etalonare.

▲ se spală electrodul indicator și capătul punții de sare ce trebuie introdus în soluția de Ag^+ de 4 – 5 ori cu apă distilată, și apoi se clătesc cu prima soluție etalon (soluția cu concentrația cea mai mică);

▲ se adaugă prima soluție etalon și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei cu ajutorul milivoltmetrului;

▲ se repetă operațiile pentru fiecare soluție etalon în parte, mai puțin operația de spălare cu apă distilată care nu mai este necesară (datorită faptului că soluțiile se analizează în ordinea crescătoare a concentrațiilor);

▲ datele experimentale obținute se trec în tabel;

▲ se trasează curba de etalonare $E_{\text{tem}}(\text{mV}) = \text{funcție}(\text{pAg})$, și se obține o dreaptă cu pantă negativă (similară cu cea prezentată în figura III. 4);

b) Analiza probei necunoscute:

▲ proba necunoscută se prepară similar cu soluțiile din curba de etalonare, adăugând 5 ml soluție electroli indiferent (KNO_3 , 1 mol/l) și v_x ml soluție de Ag^+ , într-un flacon cotat de 50 ml;

Observație: Volumul v_x ml, de soluție de Ag^+ trebuie calculat astfel încât concentrația Ag^+ din soluția obținută, (50 ml) să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei (10^{-5} - 10^{-2} mol /l).

▲ se spală electrodul indicator și capătul punții de sare ce trebuie introdus în soluția de Ag^+ de 4 – 5 ori cu apă distilată, și apoi se clătesc cu soluția de analizat;

▲ se adaugă soluția de analizat și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei cu ajutorul milivoltmetrului;

▲ prin interpolare liniară grafică din curba de etalonare, se determină valoarea lui pAg_x , corespunzătoare probei necunoscute;

▲ se calculează conținutul de Ag din proba analizată, exprimat în procente (% Ag).

Tabel date experimentale.

Nr. crt.	$[Ag^+]$, mol/l	v_{Ag^+} , ml	pAg	E_{tem} , mV
1				
2				
3				
4				
x				

III. 4. 2. Determinarea potențiometrică a pH-ului

1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea potențiometrică a pH-ului unor soluții apoase de acizi tari, acizi slabi, baze tari, baze slabe, săruri cu hidroliză acidă, săruri cu hidroliză bazică, acizi poliprotici.

2. Principiul metodei

Noțiunea de pH se definește, în cel mai simplu mod, prin relația:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{III. 19})$$

și este folosită pentru a caracteriza concentrația ionilor de H^+ în soluții apoase. Astfel, în funcție de valoarea pH-ului, soluțiile apoase pot fi: *acide* – $\text{pH} < 7$, *bazice* – $\text{pH} > 7$ sau *neutre* – $\text{pH} \approx 7$.

Determinarea potențiometrică a pH-ului se bazează pe măsurarea tensiunii electromotoare a unei celule potențiometrice fără joncțiune, formate dintr-un electrod indicator – *electrodul de sticlă*, și un electrod de referință – *electrodul saturat de calomel*, imersați în soluția de analizat.

Schematic celula potențiometrică poate fi reprezentată:

electrod saturat de calomel | soluție de analizat | electrod de sticlă
iar, tensiunea electromotoare a celulei este dată de relația:

$$E_{\text{tem}} = E_m^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - E_{\text{referință}} + \sum e_j = K_{\text{cel}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{III. 20})$$

unde: E_m^0 – potențial standard aparent; e_j – potențial de joncțiune; K_{cel} – constanta celulei potențiometrice, care depinde de tipul electrodului de referință folosit și de valoarea potențialelor de joncțiune.

Electrodul de sticlă: - este un electrod membrană ion –selectiv, alcătuit dintr-o bulă confecționată din sticlă specială, cu pereți subțiri – *membrana*, fixată la partea inferioară a unui tub de sticlă inactiv electrochimic. În interiorul membranei se află o soluție de electrolit – soluția internă de pH cunoscut (pH_i) - soluție tampon sau soluție de HCl 0,1 M. Pentru a putea determina diferența de potențial dintre cele două fețe ale membranei de sticlă, în interiorul electrodului se fixează un electrod de referință intern (electrod de calomel sau electrod de clorură de argint) care are rolul de a prelua potențialul generat la introducerea electrodului în soluția de analizat- soluția externă (figura III. 5).



Figura III. 5. Electrocul de sticlă:
1 – corpul electrodului; 2- membrana de sticlă; 3 – soluția tampon internă (pH_i); 4 – electrodul de referință intern.

Potențialul electrodului este determinat de activitatea ionilor de hidrogen, de pe cele două fețe ale membranei de sticlă, conform unei relații de tip Nernst:

$$E_i = E_m^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}_i}{a_{H^+}_x} = 0,059 (\text{pH}_i - \text{pH}_x) \quad (\text{III. 21})$$

unde: E_m^0 – potențialul standard al electrodului de sticlă (mărime constantă)

Deoarece $\text{pH}_i = \text{const}$ (soluția internă are pH cunoscut) $\Rightarrow$ dependența potențialului electrodului de sticlă de pH-ul soluției de analizat poate fi descrisă de relația:

$$E_i = \text{const} - 0,059 \text{pH}_x \quad (\text{III. 22})$$

unde: pH_x este pH-ului soluției de analizat în care se imersează electrodul de sticlă.

În aceste condiții, tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice, este dată de:

$$E_{\text{tem}} = K_{\text{cel}} - 0,059 \text{pH}_x \quad (\text{III. 23})$$

care reprezintă legea cantitativă în determinările pH-metrice, și arată că tensiunea electromotoare a celulei este direct proporțională cu pH-ul soluției de analizat.

Electrodul de sticlă se comportă deci, ca un electrod reversibil în raport cu ionii de hidrogen, potențialul lui variind liniar cu pH, dar numai în domeniul valorilor de pH nu prea alcaline sau nu prea acide. Domeniul de utilizare al electrodului de sticlă este cuprins în domeniul de $\text{pH} = 2 - 11$.

Electrodul de sticlă, datorită avantajelor sale, poate fi utilizat la determinarea pH-ului în medii vâscoase sau colorate, deoarece potențialului de electrod nu este cauzat de un proces redox, el nu depinde de prezența oxidanților sau reducătorilor din soluție, și reprezintă electrodul cel mai folosit pentru determinarea potențiometrică a pH-ului.

Principalele metode de determinare experimentală a pH-ului din măsurători potențiometrice sunt:

- *metoda comparației simple* – presupune compararea soluției de analizat cu o soluție etalon (soluție de pH cunoscut). Pentru fiecare din cele două soluții se măsoară experimental tensiunea electromotoare:

$$E_{tem}^e = K - 0,059 pH_e \quad (III. 24)$$

$$E_{tem}^x = K - 0,059 pH_x$$

iar pH soluției de analizat, se calculează din raportul celor două relații:

$$pH_x = pH_e + \frac{E_e - E_x}{0,059} \quad (III. 25)$$

unde: indicele „e” se referă la soluția etalon, iar indicele „x” la soluția de analizat.

- *metoda etalonării aparatului* – este metoda cea mai utilizată în practica analitică și se bazează pe etalonarea directă a pH-metrului cu ajutorul unor soluții tampon de pH cunoscut, urmată de măsurarea pH-ului soluției de analizat. În cele mai multe cazuri, pentru etalonare se folosesc două soluții tampon, cu ajutorul cărora se stabilește domeniul de pH în care se pot face determinările experimentale. Această metodă poate fi aplicată numai atunci când sunt utilizate pH-metre care permit afișarea directă a valorilor de pH.

3. Modul de lucru

Pentru determinarea experimentală a pH-ului unor soluții apoase de acizi tari, acizi slabi, baze tari, baze slabe, săruri cu hidroliză acidă, săruri cu hidroliză bazică, acizi poliprotici, se va proceda astfel:

- se calculează pH-ul teoretic pentru fiecare soluție ce urmează a fi analizată, cu ajutorul relațiilor de calcul din literatură. Dacă valorile teoretice sunt incluse în domeniul de pH = 2 – 10 (domeniu în care se face etalonarea aparatului), atunci măsurarea pH-ului se poate face direct în soluțiile respective. Dacă valoarea pH-ului teoretic al soluțiilor

se situează înafara acestui domeniu, atunci pentru a putea măsura pH-ul este necesare diluarea prealabilă a acestora;

➤ se conectează pH-metrul la rețea și se așteaptă 5 -10 minute pentru ca aparatul să intre în regim normal de lucru;

➤ se spală electrozi celulei potențimetrice de mai multe ori cu apă distilată (6 – 8 ori) și apoi se usucă prin tamponare cu hârtie de filtru;

➤ se acționează butonul pentru corectarea temperaturii;

➤ se etalonează pH-metrul astfel:

- se introduce în celulă prima soluție tampon ($\text{pH}_{\text{et},1} = 10$) și apoi cei doi electrozi;

- se acționează butonul de reglaj grosier și fin STD. 1, până când aparatul indică o valoare a pH-ului egală cu cea cunoscută pentru soluția tampon 1 (eroarea admisă fiind de $\pm 0,02$ unități);

- se spală din nou electrozi cu apă distilată, de câteva ori și se usucă din nou, cu hârtie de filtru;

- se introduce în celulă cea de-a doua soluție tampon ($\text{pH}_{\text{et},2} = 2$), și apoi se introduc electrozii;

- se acționează butonul de reglaj STD. 2, până când aparatul indică o valoare a pH-ului egală cu cea cunoscută pentru soluția tampon 2 (eroarea admisă este de $\pm 0,02$ unități);

➤ după etalonarea aparatului, se spală electrozi celulei potențimetrice de mai multe ori cu apă distilată și apoi se usucă prin tamponare cu hârtie de filtru;

➤ se introduc în celula potențimetrică, pe rând, soluțiile de analizat (soluții apoase de acizi tari, acizi slabi, baze tari, baze slabe, săruri cu hidroliză acidă, săruri cu hidroliză bazică, acizi poliprotici) și se citește pH-ul acestora direct pe scala aparatului. După fiecare utilizare electrozii trebuie spălați de mai multe ori cu apă distilată și uscați cu hârtie de filtru.

Observație: La măsurarea pH-ului, soluțiile se introduc în celula electrochimică în ordinea descrescătoare a valori pH-ului calculat teoretic (în ordinea crescătoare a concentrației ionilor de H^+ din soluție).

Rezultatele măsurătorilor experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. det.	Soluția de analizat	Concentrație, mol/l	pH teoretic	pH măsurat
1.				
2.				
3.				
4.				

III. 4. 3. Titrarea potențiometrică a Fe^{2+} cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu acid

1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea concentrației ionilor Fe^{2+} din soluții apoase, prin titrare cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu acid, utilizând o metodă potențiometrică indirectă – titrarea potențiometrică.

2. Principiul metodei

Conform definiției, titrările potențiometrice urmăresc variația tensiunii electromotoare (E_{tem}) a celulei electrochimice în funcție de volumul de titrant adăugat. Spre deosebire de titrările clasice, în titrările instrumentale (titrarea potențiometrică), nu există indicator, ele se continuă mult după punctul de echivalență, dar au avantajul că se pot utiliza în cazul soluțiilor opalescente, fluorescente, opace sau pentru care nu se poate folosi un indicator adecvat.

Un exemplu în acest sens este titrarea Fe^{2+} cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu acid ($\text{pH} = 0$), care se realizează într-o celulă electrochimică, tip element galvanic, alcătuită dintr-un *electrod de referință* (electrod saturat de calomel) și un *electrod indicator redox* – electrodul de platină (a cărui potențial nu depinde de activitatea unei specii ionice anume, ci doar de schimbul de electroni ce are loc în decursul reacției redox).

Tensiunea electromotoare (E_{tem}) a unei astfel de celule este dată de relația:

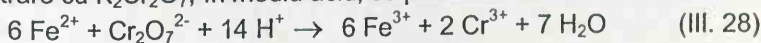
$$E_{\text{tem}} = E_I - E_R + E_J \quad (\text{III.26})$$

unde: E_I – potențialul electrodului indicator; E_R – potențialul electrodului de referință; E_J – potențiale de joncțiune.

În condiții experimentale bine precizate (aceiași celulă potențiometrică, temperatură constantă, tărie ionică constantă), potențialul electrodului de referință (E_R) și potențialele de joncțiune (E_J) sunt constante, iar tensiunea electromotoare măsurată experimental va depinde doar de potențialul electrodului indicator:

$$E_{\text{tem}} = \text{const} + E_I \quad (\text{III. 27})$$

Reacția chimică care are loc în cazul determinării ionilor de Fe^{2+} prin titrare cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, în mediu acid, se poate scrie:



iar, alături de curba de titrare potențimetrică va depinde de natura speciilor prezente în sistem, în fiecare moment al titrării. Astfel:

■ *până la punctul de echivalență*: speciile chimice prezente în sistem sunt: Fe^{2+} , Fe^{3+} și Cr^{3+} , prin urmare potențialul electrodului indicator va depinde de caracteristicile cuplului redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:



$$E_I = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (\text{III. 29})$$

Pe măsură ce titrarea are loc activitatea ionilor de Fe^{3+} crește, iar activitatea ionilor de Fe^{2+} scade, prin urmare valoarea potențialului electrodului indicator va crește. În consecință tensiunea electromotoare (E_{tem}) măsurată experimental va crește, după o dependență logaritmică.

■ *după punctul de echivalență*: speciile chimice prezente în sistem sunt: Fe^{3+} , Cr^{3+} și $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, astfel că valoarea potențialului electrodului indicator va depinde de caracteristicile cuplului redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$:



$$E_I = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0.059}{6} \cdot 14 \text{pH} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2} \quad (\text{III. 30})$$

Deoarece determinările experimentale se efectuează la $\text{pH} = \text{const.}$, termenul:

$$E^{0'} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0.059}{6} \cdot 14 \text{pH} = \text{const}$$

iar relația (III. 30) devine:

$$E_I = E^{0'} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2} \quad (\text{III. 31})$$

unde: $E^{0'}$ se numește *potențial normal aparent*, iar valoarea lui depinde numai de valoarea pH-ului, și are o valoare constantă dacă pH-ul soluției este constant.

Se poate observa că după punctul de echivalență, pe măsură ce titrarea se continuă, activitatea ionului $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ crește, iar activitatea ionului Cr^{3+} rămâne constantă, astfel încât valoarea potențialului

electrodului indicator va crește, și în consecință tensiunea electromotoare măsurată experimental crește.

■ *la punctul de echivalență*: speciile chimice prezente în sistem sunt Fe^{3+} și Cr^{3+} , iar valoarea potențialului electrodului indicator este dată de media potențialelor normale ale celor două cupluri redox :

$$E_I = \frac{E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 6 \cdot E^0}{7} \quad (\text{III. 32})$$

Reprezentând grafic variația tensiunii electromotoare măsurate experimental, în funcție de volumul de titrant adăugat se obține *curba de titrare*, din prelucrarea grafică a căreia se determină, apoi concentrația ionilor de Fe^{2+} din soluția analizată.

3. Aparatura

Pentru obținerea rezultatelor experimentale se utilizează o instalație de titrare potențiometrică, redată schematic în figura III. 6.

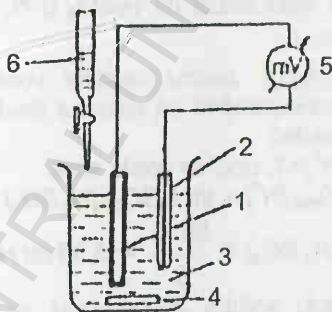


Figura III. 6. Schema instalației de titrare potențiometrică.

- 1- electrod indicator; 2- electrod de referință; 3- soluția de analizat;
4- agitator magnetic; 5- milivoltmetru; 6- biuretă.

În celula electrochimică se introduce soluția supusă titrării (3) și se conectează agitatorul magnetic (4), pentru omogenizarea soluției. Se introduc, apoi cei doi electrozi (1) și (2) și se începe titrarea adăugând titrantul, prin intermediul biuretei (6). Cu ajutorul milivoltmetrului (5), se măsoară valorile relative ale tensiunii electromotoare. Înainte de începerea determinărilor pe scala milivoltmetrului (5) se fixează punctul de zero.

ATENȚIE: După ce acul indicator este adus la valoarea zero, pe scala milivoltmetrului, se așteaptă aproximativ 1-2 min., perioadă în care poziția acului indicator trebuie să rămână nemodificată. Abia după aceea se începe titrarea. În cazul în care poziția acului indicator se modifică, se aduce acul din nou la zero și din nou se așteaptă ca poziția acestuia să rămână stabilă.

4. Modul de lucru

- înainte de începerea determinărilor experimentale, electrozi se spală cu grijă de 2 – 3 ori cu apă distilată, prin imersare;
- se prepară soluția de analizat prin cântărire la balanța analitică a unei cantități de A grame probă, care se dizolvă și se trece cantitativ la flacon cotelat (V, ml);
- din soluția astfel preparată, se măsoară un volum v ml de soluție de Fe^{2+} (estimat astfel încât volumul de titrant adăugat pe tot parcursul titrării să nu depășească 5 % din volumul de soluție din celulă);
- volumul de probă exact măsurat se introduce în celula electrochimică și se acidulează cu H_2SO_4 6 N, pentru ca în volumul soluției finale pH să fie 0.

Exemplu de calcul: pentru calculul volumului de H_2SO_4 6N, necesar acidulării (presupunând că volumul final al soluției este de 80 ml), se procedează astfel:

Dacă $\text{pH}=0 \Rightarrow [\text{H}^+]=1$, deci se poate scrie :

$$V_{\text{final}} [\text{H}^+] = V(\text{H}_2\text{SO}_4) [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{80 \cdot 1}{6} = 13,33 \text{ ml } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 6N}$$

- după acidulare, soluția de analizat se diluează la volumul considerat (în acest caz 80 ml);
- se introduc electrozii (1) și (2) în soluție, se pornește agitarea și se stabilește poziția de zero a acului indicator al milivoltmetrului (5);
- se adaugă din biureta automată (6), volume din soluția de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $2 \cdot 10^{-2}$ N, la început mai mari (0,4 – 0,2 ml), iar în apropierea punctului de echivalență mai mici (0,1 ml). După fiecare volum de titrant adăugat, soluția se omogenizează (pentru atingerea mai rapidă a stării de echilibru), și se citește valoarea tensiunii electromotoare, după stabilizarea acului indicator.

Titrarea se continuă până când evoluția rezultatelor experimentale indică cu certitudine parcurgerea ambelor etape ale curbei de titrare.

Rezultatele obținute se trec într-un tabel de forma:

E(mV)	0									
v(ml)	0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	...

Cu ajutorul acestor rezultate se reprezintă curba de titrare potențiometrică $E_{\text{tem}}(\text{mV}) = f(v, \text{ml})$ și se determină volumul la echivalență.

- se calculează % Fe din probă, utilizând legea echivalenței.

III. 4. 4. Probleme

1. O probă ce conține argint, cântărind 0,2207 g a fost solubilizată și diluată la un flacon cotate de 250 ml. 5 ml din această soluție s-au diluat la un flacon cotate de 25 ml și s-au analizat potențiometric folosind metoda curbei de etalonare.

Pentru trasarea curbei de etalonare s-au preparat 4 soluții de concentrații cuprinse între 10^{-2} și 10^{-5} mol/l, folosind o soluție etalon stoc de AgNO_3 10^{-1} M. Rezultatele obținute în urma măsurătorilor experimentale sunt trecute în tabelul următor:

$[\text{Ag}^+]$, mol/l	v, ml	pAg	E_{tem} , mV
10^{-2}			490
10^{-3}			425
10^{-4}			350
10^{-5}			290
x	5		390

Se cere:

a) Să se calculeze volumul de soluție etalon stoc, v ml, pentru prepararea celor 4 soluții etalon, știind că volumul flaconului cotate este de 25 ml;

b) Să se traseze curba de etalonare și să se determine concentrația argintului din proba analizată, exprimat în mol/l;

c) Să se calculeze concentrația de argint din flaconul cotate, g/l;

d) Să se calculeze conținutul procentual de argint din proba supusa analizei.

Se dă $A_{\text{Ag}}=108$

2. În vederea determinării conținutului de fier dintr-o probă prin titrare potențiometrică, o cantitate de 3,9167 g probă, a fost solubilizată, redusă și diluată la flacon cotate de 250 ml. 10 ml din această soluție s-au titrat potențiometric cu o soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de concentrație $5 \cdot 10^{-2}$ N.

Valorile E_{tem} pe parcursul titrării, măsurate cu un electrod de platină cuplat cu un electrod saturat de calomel, sunt date în tabelul de mai jos.

v, ml	0	0,4	0,8	1,0	1,2	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5	2,9
$K_2Cr_2O_7$														
E_{tem} , mV	0	34	55	65	80	98	109	125	179	229	250	281	315	340

Se cere:

- să se reprezinte grafic curba de titrare potențimetrică;
- să se stabilească volumul de $K_2Cr_2O_7$ consumat până la echivalență;
- să se calculeze concentrația fierului în soluția analizată, exprimat în mol/l și g/l;
- să se calculeze conținutul procentual de fier din proba de analizat.

Se dau: $A_{Fe} = 56$; $M_{K_2Cr_2O_7} = 294$.

Capitolul IV. METODE VOLTAMETRICE DE ANALIZĂ

Spre deosebire de metodele potențimetrice unde reacția la electrod se desfășoară spontan, în cazul metodelor voltametrice este necesară utilizarea unei surse externe de energie pentru a genera o reacție electrochimică, care nu ar avea loc spontan niciodată.

IV. 1. Considerații generale

În sensul cel mai general, se poate spune că *metodele voltametrice sunt metode de analiză bazate pe studiul dependenței dintre intensitatea curentului electric care străbate o celulă de electroliză (i) și diferența de potențial (E) aplicată de la o sursă exterioară, între electrozii celulei.*

Practic, o metodă voltametrică constă în aplicarea unei diferențe de potențial (a unei tensiuni) variabile între electrozii unei celule de electroliză și înregistrarea curentului care străbate circuitul. Curentul electric înregistrat în acest caz apare ca urmare a desfășurării unei reacții electrochimice.

În metodele voltametrice, semnalul de excitație este diferența de potențial aplicat celulei de electroliză (care este variabil în timp), iar semnalul analitic măsurat este intensitatea curentului electric care circulă prin celula de electroliză. Se înregistrează astfel *curbe curent – tensiune* (curbe voltametrice) din care se pot obține informații calitative și cantitative legate de specia de analizat din soluție.

Experimental, dependența dintre diferența de potențial aplicată și intensitatea curentului electric măsurat, se studiază cu ajutorul unei celule de electroliză, alcătuită din trei electrozi, și anume:

- *electrod indicator* – are o suprafață mică și este ușor polarizabil, iar pe suprafața lui au loc reacțiile electrochimice (de reducere sau de oxidare la care participă specia de analizat);

- *electrodul de referință* – este nepolarizabil și are un potențial

constant; este electrodul față de care se măsoară potențialul electrodului indicator;

■ *electrodul auxiliar (contraelectrodul)* – este un electrod cu suprafață mare și nepolarizabil, care are rolul de a închide circuitul din celula de electroliză.

Desfășurarea reacțiilor electrochimice într-o astfel de celulă de electroliză este determinată de aplicarea unei diferențe de potențial de la o sursă de curent exterioară. Aplicarea unei diferențe de potențial duce la polarizarea electrodului indicator (variația potențialului său de electrod), iar atunci când valoarea potențialului acestui electrod este optimă are loc reacția electrochimică, care generează un curent electric.

Curentul de electroliză rezultat în urma desfășurării reacțiilor electrochimice de la interfața electrod-soluție este un *curent faradaic*, și poate fi:

- curent catodic – atunci când reacția electrochimică este una de reducere;
- curent anodic – atunci când reacția electrochimică este una de oxidare.

Intensitatea curentului electric măsurat, în acest caz, va depinde atât de *potențialul aplicat* – dacă acesta este suficient sau nu pentru reducerea sau oxidarea speciei de analizat pe suprafața electrodului, cât și de *viteza de deplasare* a reactanților sau a produșilor de reacție la / sau de la suprafața electrodului.

Deplasarea speciilor chimice (reactanți sau produși de reacție) între soluție și suprafața electrodului se numește *transport de masă*, și se poate realiza:

- ▲ *prin difuzie* – deplasarea datorită gradientului de concentrație – speciile din soluție se vor deplasa din zonele mai concentrate în cele mai diluate;
- ▲ *prin migrare* – deplasarea speciilor încărcate în câmp electric – ionii pozitivi se vor deplasa spre electrodul negativ, iar ionii negativi spre electrodul pozitiv;

▲ *prin convecție* – deplasarea speciilor chimice sub acțiunea forțelor mecanice (agitarea mecanică a soluției).

Cele mai simple curbe curent-tensiune se obțin atunci când se lucrează în *regim cvasi-staționar de difuzie*. În acest caz, curentul de

electroliză este controlat numai de transportul speciilor prin difuzie, efectele migrării sunt minimalizate prin adăugarea unui exces mare de electrolit indiferent (inactiv din punct de vedere electrochimic), iar cele datorate convecției pot fi:

- eliminate – atunci când se lucrează în soluții neagitate;
- menținute constante – atunci când se utilizează un electrod rotitor.

Până în prezent se cunosc câteva zeci de variante ale metodelor voltametrice de analiză, care diferă între ele prin tipul electrodului indicator utilizat, sau prin modalitatea de variație în timp a potențialului aplicat de la sursa exterioară.

Din multitudinea de variante ale metodelor voltametrice, în acest capitol vor fi prezentate doar metodele polarografice (metode directe) și titrarea amperometrică (metoda indirectă).

IV. 2. Metodele polarografice

Metodele polarografice sunt metode voltametrice de analiză care se bazează pe interpretarea curbelor curent-tensiune, obținute într-o celulă voltametrică (de tip electroliză), alcătuită din:

- un electrod indicator – electrodul picător de mercur;
- un electrod de referință – stratul de mercur de la baza celei;
- un contraelectrod – un fir de platină;

între care se aplică o tensiune uniform crescătoare în timp.

Experimental se măsoară intensitatea curentului de electroliză în funcție de valoarea tensiunii aplicate, în regim cvasi-staționar de difuzie (vezi paragraful IV. 1). Curbele curent-tensiune astfel obținute se numesc *polarograme*, a căror reprezentare generală este ilustrată în figura IV. 1.

IV. 2. 1. Polarograma și caracteristicile ei analitice

Polarograma este reprezentarea grafică a variației intensității curentului de electroliză care străbate celula, în funcție de potențialul aplicat între electrozii acesteia.

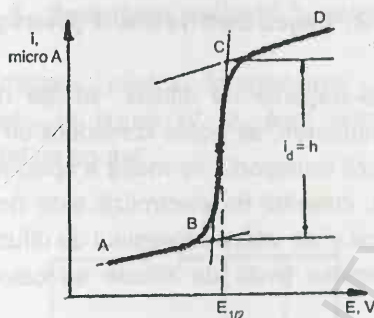


Figura IV. 1. Aliura curbei polarografice.

În general, polarogramele sunt alcătuite din trei zone (regiuni) distincte de curent (figura IV. 1):

a) zona AB – *zona curentului rezidual* – aici intensitatea curentului este mică și constantă (sau foarte ușor crescătoare) și este datorată oxidării sau reducerii impurităților și formării stratului dublu electric la interfața electrod / soluție;

b) zona BC – *treapta (unda) polarografică* – în această zonă intensitatea curentului crește exponențial odată cu creșterea potențialului aplicat, iar această creștere este datorată reacției electrochimice la care participă specia de analizat și difuziei acesteia din masa soluției în imediata vecinătate a electrodului indicator;

c) zona CD – *zona curentului limită de difuzie* – aici intensitatea curentului este maximă și constantă și este datorată faptului că etapa determinantă de viteză a procesului de electrod este difuzia, reacția electrochimică având o viteză mult mai mare.

Din punct de vedere analitic, polarogramele prezintă două caracteristici:

- caracteristica calitativă – *potențialul de semiundă ($E_{1/2}$)* – care depinde de natura speciei de analizat și de compoziția soluției de electrolit utilizată pentru analiză;
- caracteristica cantitativă – *înălțimea treptei (unde) polarografice (h)* – care este direct proporțională cu concentrația speciei de analizat din soluție.

IV. 2. 2. Legea cantitativă a polarografiei

În regim cvasi-staționar de difuzie: soluție neagitată și într-un exces de electrolit indiferent, se poate considera că singura modalitate prin care se realizează transportul de masă a speciilor de analizat, este difuzia. Prin urmare, curentul de electroliză este determinat de viteza reacției electrochimice și de viteza procesului de difuzie.

Valoarea curentului limită de difuzie se calculează cu ajutorul relației lui Ilkovic:

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (\text{IV. 1})$$

unde: i_d – intensitatea curentului limită de difuzie; n – numărul de electroni schimbați în reacția redox; D – coeficientul de difuzie al speciei electroactive; m – viteza de curgere a picăturilor de mercur; t – timpul de picurare; c – concentrația speciei electroactive.

Se poate observa că pentru un electrod picător de mercur dat, mărimile m și t sunt constante, iar produsul lor se numește *constanta capilarei* (K_c).

De asemenea, mărimile 607, n , D sunt corelate cu procesul de difuzie al speciei electroactive, produsul lor reprezintă *constanta de difuzie* (K_d).

În aceste condiții, ecuația lui Ilkovic se poate scrie:

$$i_d = K_c K_d c = K c \quad (\text{IV. 2})$$

unde: K – constantă, ce depinde de caracteristicile electrodului picător de mercur și de natura speciei electroactive.

Dar, am văzut că intensitatea curentului limită de difuzie poate fi corelată cu înălțimea treptei polarografice ($i_d = h$), deci ecuația de mai sus devine:

$$h = K c \quad (\text{IV. 3})$$

Această relație stă la baza determinărilor cantitative și arată că intensitatea curentului limită de difuzie (sau înălțimea treptei polarografice) este direct proporțională cu concentrația speciei implicate în reacția electrochimică.

IV. 2. 3. Aparatura utilizată în polarografie

Aparatele utilizate pentru înregistrarea polarogramelor se numește *polarografe*. În figura IV. 2. este prezentată schema de principiu a unui astfel de aparat.

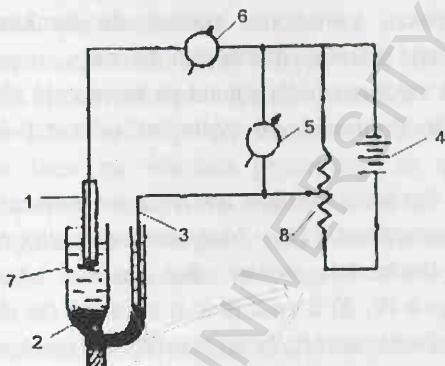


Figura IV. 2. Reprezentarea schematică a unui polarograf.

1- electrod indicator (electrodul picător de mercur); 2- electrodul de referință (stratul de mercur de la baza celulei); 3- contraelectrodul; 4- sursa de curent continuu; 5- voltmetru; 6- galvanometru; 7- celula polarografică; 8- rezistență calibrată.

Potențialul electrodului picător de mercur (1) (electrodul indicator), este uniform variat cu ajutorul rezistenței calibrate (8). La fiecare potențial aplicat se măsoară intensitatea curentului ce străbate celula polarografică (7), cu galvanometrului (6). Aparatul este prevăzut și cu un dispozitiv de înregistrare automată a curbilor polarografice. Perpendicular pe direcția de mișcare a hârtiei se deplasează o peniță înscritoare, cu care se înscrie curba polarografică.

Celula polarografică (7) este un vas de sticlă, în care se introduce soluția de bază și cei trei electrozi: electrodul indicator (1), electrodul de referință (2) și contraelectrodul (3).

a) *soluția de bază* – este soluția care conține pe lângă specia de analizat și un electrolit indiferent într-o concentrație mult mai mare,

astfel încât deplasarea acestora prin migrare să fie minimizată. Tot în soluția de bază se mai pot adăuga soluții tampon, agenți de complexare, substanțe tesioactive.

Soluția de bază are următoarele funcții:

- asigură conductibilitatea electrică a soluției de analizat;
- determină starea ionului care participă la reacția electrochimică (ion simplu, hidratat sau complexat);
- minimizează transportul speciei de analizat prin migrare, asigurând transportul acestora numai prin difuzie;
- determină valoarea potențialului de semiundă ($E_{1/2}$) a speciei de analizat, și astfel domeniul de potențial utilizabil în determinările polarografice;
- asigură o viscozitate optimă a soluției de analizat.

b) *Electrodul indicator* (1) – în metodele polarografice, electrodul indicator este electrodul picător de mercur. Acesta este un microelectrod (figura IV. 3) format dintr-o capilară de sticlă legată, prin intermediul unui tub de cauciuc, la un rezervor de mercur.

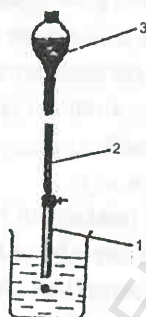


Figura IV. 3. Electrodul picător de mercur.
1- capilară de sticlă; 2- tub de cauciuc; 3- rezervor de mercur.

Datorită presiunii coloanei de mercur, la intervale scurte și constante de timp (2-3 secunde) se desprind succesiv picături de mercur, care reprezintă electrodul indicator.

Deși este cunoscut faptul că mercurul are un potențial toxic ridicat, electrodul picător de mercur este utilizat în determinările polarografice datorită următoarelor avantaje:

- ▲ are o suprafață mică, deci este ușor polarizabil; domeniul de polarizabilitate al electrodului fiind cuprins între $-2,7 \div + 0,3$ V;

▲ suprafața picăturii de mercur se reface continuu, prin urmare se elimină riscul contaminării electrodului și este asigurată reproductibilitatea rezultatelor;

▲ curentul de electroliză este foarte mic (de ordinul μA), astfel cantitatea de substanță consumată este foarte mică, și deci se pot face mai multe determinări în aceeași soluție;

▲ mercurul este practic inert din punct de vedere chimic; nu pot apărea efecte secundare nedorite;

▲ supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur permite folosirea acestuia în domeniul potențialelor negative.

c) *Electrodul de referință* (2) – acest electrod are o suprafață mare, ceea ce face ca efectele proceselor de electroliză să nu influențeze compoziția soluției la suprafața sa și deci, să nu se polarizeze. Prin urmare, potențialul acestui electrod rămâne practic constant în timpul determinărilor și poate fi considerat electrod de referință.

d) *Contraelectrodul* (3) – este un fir de platină care conectează electrodul de referință la sursa de tensiune.

IV. 2. 4. Aplicațiile analitice ale metodelor polarografice

Metodele polarografice pot fi utilizate atât pentru analiza calitativă, cât și pentru analiza cantitativă a speciilor ionice din soluții apoase.

Analiza calitativă se realizează prin compararea valorilor potențialelor de semiundă ($E_{1/2}$) determinate experimental cu valorile tabelate, determinate în aceeași soluție de bază. În tabelul IV. 1 sunt prezentate câteva valori ale potențialului de semiundă pentru unii ioni metalici.

Analiza cantitativă are la bază dependența liniară dintre înălțimea treptei polarografice (h) și concentrația speciei de analizat (vezi legea cantitativă a polarografiei).

Pentru determinarea concentrației speciei de analizat, folosind metoda polarografică se pot utiliza:

- *metoda absolută* – concentrația se calculează cu ajutorul ecuației lui Ilkovic, în care se înlocuiesc numeric valorile tuturor

mărimilor din ecuație. O astfel de metodă este puțin utilizată, deoarece nu pentru toți termenii din ecuația lui Ilkovic se cunosc valorile numerice exacte.

Tabelul IV. 1. Valorile potențialului de semiundă pentru unii ioni metalici.

Ion metalic	Compoziția soluției de bază	$E_{1/2}, V$
Cd^{2+}	HCl(0,1N)	- 0,60
	tampon amoniacal	- 0,81
Cu^{2+}	NaOH 1 N	- 0,41
Fe^{3+}	Citrat de sodiu 0,5 M	- 1,30
Pb^{2+}	KCl 1 M	- 0,43
	NaOH 1 M	- 0,76
Ni^{2+}	HClO ₄ (pH=0-2) + KCl 1 N	- 1,10
Zn^{2+}	Tampon amoniacal (pH=10)	- 1,33
	NaOH 1 N	- 1,49

• *metode relative* – în care soluția de analizat este comparată cu una sau mai multe soluții etalon, care au o concentrație cunoscută a speciei de analizat și o compoziție similară cu proba supusă analizei.

Cele mai frecvent folosite metode relative sunt: metoda comparației simple, metoda curbei de etalonare sau metoda adaosului (vezi paragraful I. 3).

Prin metodele polarografice pot fi determinate specii de natură anorganică (ioni metalici sau anioni) sau de natură organică care au grupări funcționale care pot participa la reacții electrochimice. Domeniul optim de concentrație este cuprins între $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, iar precizia metodei este de $\pm 2-4 \%$.

IV. 2. 5. Determinarea polarografică a Zn^{2+}

1. Scopul lucrării

Lucrarea își propune determinarea polarografică a concentrației ionilor Zn^{2+} din soluții apoase, folosind metoda curbei de etalonare.

2. Principiul metodei

În soluții neutre și alcaline, pe electrodul picător de mercur, ionii de Zn^{2+} trec ireversibil în zinc metalic, conform procesului de reducere:



iar, zincul metalic rezultat formează amalgam cu mercurul.

Acest proces de reducere are loc sub acțiunea unei diferențe de potențial aplicată din exterior, iar intensitatea curentului electric obținut este direct proporțională cu concentrația ionilor de zinc din soluția supusă analizei, conform relației (IV. 3).

Pentru determinarea polarografică a Zn^{2+} se folosește o instalație polarografică similară cu cea prezentată în figura IV. 2, în care celula polarografică conține: soluția de bază, electrodul picător de mercur (electrod indicator), stratul de mercur de la baza celulei (electrod de referință) și un fir de platină (contraelectrodul).

Utilizând ca soluție de bază (electrolit inert) o soluție tampon amoniacal ($\text{pH} = 10$), potențialul de semiundă a zincului are valoarea $-1,33 \text{ V}$, astfel că domeniul de potențial în care se înregistrează polarogramele trebuie să fie cuprins între $-1,0$ și $-1,5 \text{ V}$.

3. Modul de lucru

Determinarea polarografică a Zn^{2+} din soluții apoase, folosind metoda curbei de etalonare, presupune parcurgerea a două etape:

- trasarea curbei de etalonare
- analiza probei necunoscute.

I. Trasarea curbei de etalonare:

• se prepară 4 soluții etalon, cu concentrații ale Zn^{2+} cuprinse între domeniul de liniaritate al metodei (între $4 \cdot 10^{-4}$ - $16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$). Pentru aceasta se utilizează o soluție stoc de Zn^{2+} de concentrație 10^{-2} M , iar soluțiile etalon se prepară în flacoane cotate de 25 ml , curate și uscate. În fiecare flacon se va introduce:

- $v \text{ ml}$ soluție stoc de Zn^{2+} , calculat astfel încât concentrația finală a soluțiilor să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei;

Exemplu de calcul: pentru a calcula volumul de soluție stoc necesară pentru prepararea soluțiilor din curba de etalonare se procedează astfel: să considerăm că prima soluție etalon are concentrația $c_1 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc 10^{-2} mol/l Zn^{2+} este necesar ca prin diluare la flacon cotat de 25 ml să obținem concentrația dorită.

Conform, legii diluției avem:

$$c_i \cdot V_i = c_f \cdot V_f$$

unde: c_i , V_i – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale; c_f , V_f – concentrația, respectiv volumul soluției finale.

$$\Rightarrow v_i = \frac{c_f \cdot v_f}{c_i} \text{ sau } v_i = \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 25}{10^{-2}} = 1 \text{ ml soluție stoc}$$

Deci, pentru a prepara soluția etalon de concentrație $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, avem nevoie de 1 ml soluție Zn^{2+} , 10^{-2} mol/l . În același mod se fac calculele și celelalte soluții necesare pentru trasarea curbei de etalonare.

- 1 ml soluție gelatină 1%, pentru obținerea unei vâscozități optime,

- un vârf spatulă de Na_2SO_3 , pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat,

- se completează până la semn, cu soluție tampon amoniacal, și se omogenizează.

- se clătește celula polarografică cu prima soluție etalon, se formează la baza celulei un strat de mercur, (electrodul de referință), și se adaugă apoi prima soluție etalon (cea cu concentrația cea mai mică a ionilor de Zn^{2+});

- se ridică rezervorul de mercur la o înălțime bine determinată, astfel încât picăturile de mercur formate să se desprindă la intervale regulate de timp și să aibe o formă cât mai sferică. Înălțimea coloanei de mercur rămâne constantă pe tot parcursul determinărilor;

- se coboară în celulă electrodul picător de mercur și se face contactul electric al electrodului de referință prin introducerea unui fir de platină în stratul de mercur;

- se aduce aparatul în condiții de lucru și se fixează potențialul la valoarea de start de -1.0 V (potențialul de semiundă a Zn^{2+} în tampon amoniacal este de -1.330 V);

- se pornește înregistrarea; se poate observa că în jurul valorii de $-1,330 \text{ V}$, intensitatea curentului înregistrat crește, (datorită reducerii Zn^{2+}). Polarograma se înregistrează până la conturarea clară a domeniului curentului limită de difuzie,

- se măsoară înălțimea treptei polarografice, cu ajutorul unei rigle;

- se repetă operațiile pentru fiecare soluție etalon,

- datele experimentale obținute se trec tabel:

- se trasează curba de etalonare $h(\text{mm}) = f(c_{\text{Zn}^{2+}}, \text{mol/l})$, când se obține o dreaptă cu pantă pozitivă.

II. Analiza probei necunoscute:

- se prepară proba de analizat prin dizolvarea corespunzătoare a A grame material ce conține Zn^{2+} și diluare la un volum $V = 1000 \text{ ml}$;
- din soluția de concentrație necunoscută, se ia un volum de probă v_x , ml, care se introduce într-un flacon cotat de 25 ml (perfect curat), după care se adaugă și celelalte componente, (similar ca și pentru soluțiile etalon);

Observație: Volumul de probă v_x ml, trebuie ales astfel încât concentrația Zn^{2+} din soluția obținută, (25 ml) să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei ($4 \cdot 10^{-4}$ - $16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$).

- se polarografiază soluția de analizat, în aceleași condiții experimentale ca și soluțiile etalon și se măsoară înălțimea treptei polarografice (h_x , mm);
- prin interpolare liniară grafică se determină valoarea concentrației probei de analizat c_x , mol/l;
- se calculează, apoi %Zn, din probă.

Tabel date experimentale.

Nr. crt.	$C_{\text{Zn}^{2+}}$, mol/l	$v_{\text{Zn}^{2+}}$, ml	h, mm
1			
2			
3			
4			
x			

IV. 3. Titrarea amperometrică

Titrare amperometrică este considerată ca fiind varianta indirectă a polarografiei. Dacă în polarografie se studiază dependența intensității curentului electric ce străbate celula polarografică în funcție de potențialul aplicat din exterior la o concentrație constantă a speciei active, în cazul *titrării amperometrice* se urmărește *dependența intensității curentului limită de difuzie în funcție de concentrația speciei active polarografic, la potențial constant*.

IV. 3. 1. Considerații teoretice

În aceste condiții, se poate spune că *titrarea amperometrică este metoda de analiză cantitativă, în care se măsoară variația curentului limită de difuzie (i_d) a speciei care se reduce sau se oxidează pe un electrod polarizabil (menținut la o valoare constantă a potențialului), în funcție de volumul de titrant adăugat*.

Prin reprezentarea grafică a dependenței curentului limită de difuzie în funcție de volumul de titrant adăugat ($i_d = f(v, \text{ml})$) se obține *curba de titrare amperometrică*, care permite evaluarea volumului de echivalență, cu ajutorul căruia se calculează concentrația speciei analizat (utilizând legea echivalențelor).

Ca și în cazul determinărilor polarografice, și în cazul titrării amperometrice este necesar ca:

- să existe un electrod indicator ușor polarizabil;
- experimentele să fie realizate în regim cvasi-staționar de difuzie;

condiții în care intensitatea curentului limită de difuzie este direct proporțională cu concentrația speciei de analizat:

$$i_d = k \cdot c \quad (\text{IV. 4})$$

unde: k – constantă de proporționalitate; c – concentrația speciei de analizat.

Plecând de la aceste considerente, pentru obținerea unei curbe de titrare amperometrice trebuie îndeplinite următoarele condiții:

- unul dintre electrozi ce alcătuiesc celula amperometrică să fie ușor polarizabil;
- potențialul electrodului polarizabil să fie menținut constant, pe tot parcursul titrării, la o valoare mai mare cu 0,2 – 0,3 V decât potențialul de semiundă a speciei active polarografic;
- cel puțin una dintre speciile participante la reacția de titrare să se reducă sau să se oxideze pe suprafața electrodului polarizabil;
- reacția electrochimică la suprafața electrodului polarizabil are loc în regim cvasi-staționar de difuzie, adică în prezența unui electrolit indiferent într-o concentrație mult mai mare (care minimizează migrarea) și la convecție constantă.

IV. 3. 2. Aparatura utilizată în titrarea amperometrică

În figura IV. 4 este prezentată schema de principiu a unei instalații de laborator, utilizată pentru titrarea amperometrică.

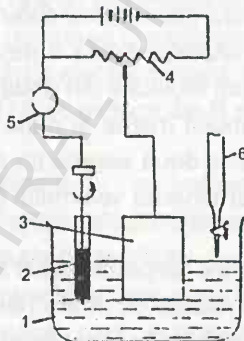


Figura IV. 4. Instalația de titrare amperometrică.

(1- celula de titrare; 2 – electrod indicator; 3 – electrod de referință; 4 – divizor de tensiune; 5 – galvanometru cu oglindă; 6 – biuretă).

Celula amperometrică (1) în care se introduce soluția de analizat și electrolitul indiferent (pentru a minimaliza migrarea), conține cei doi electrozi: *electrodul indicator* (2) – electrodul polarizabil, și *electrodul de referință* (3) – electrod nepolarizabil, cu suprafață mare.

Electrozii indicatori utilizați în titrarea amperometrică pot fi:

▲ *electrodul picător de mercur* – se utilizează în domeniul de potențial cuprins între $+ 0,4 \text{ V}$ ÷ $- 2,7 \text{ V}$, și este cel mai frecvent folosit în cazul reacțiilor de precipitare, sau a celor cu formare de combinații complexe;

▲ *electrodul de platină rotitor* – se utilizează pentru determinarea ionilor care se oxidează la valori ale potențialului mai mari de $+ 0,4 \text{ V}$ (acolo unde electrodul picător de mercur nu poate fi utilizat), fiind folosit în cazul titrărilor redox.

Electrodul de referință poate fi, fie un strat de mercur la baza celui fi, un electrod saturat de calomel cu suprafață mare.

Cu ajutorul divizorului de tensiune (4) se aplică electrodului indicator (2) un potențial constant. Se adaugă din biureta (6) volume exact măsurate de titrant, iar intensitatea curentului limită de difuzie se citește cu ajutorul galvanometrului (5).

IV. 3. 3. Tipuri de curbe de titrare amperometrică

Datorită faptului că între intensitatea curentului limită de difuzie (i_d) și concentrația speciei de analizat există o dependență liniară, curbele de titrare amperometrică sunt alcătuite din două porțiuni de dreaptă care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență. Punctul de intersecție a celor două segmente corespunde punctului de echivalență, și permite determinarea volumului de titrant consumat până la punctul de echivalență.

Aliura curbelor de titrare amperometrică depinde de rolul pe care specia de analizat îl are în reacția de titrare (titrat, titrant sau produs de reacție), și de natura proceselor electrochimice (de oxidare sau de reducere) la care aceasta participă, la valoarea de potențial stabilită pentru electrodul polarizabil.

Prin convenție, în amperometrie curentul anodic (de oxidare) este întotdeauna pozitiv, iar curentul catodic (de reducere) este negativ.

Considerând reacția de titrare: $A + B \rightarrow C$, principalele tipuri de curbe de titrare amperometrică sunt prezentate în figura IV. 5.

Titrare amperometrică este o metodă de analiză cu numeroase aplicații practice, datorate în principal avantajelor pe care aceasta le are

și anume:

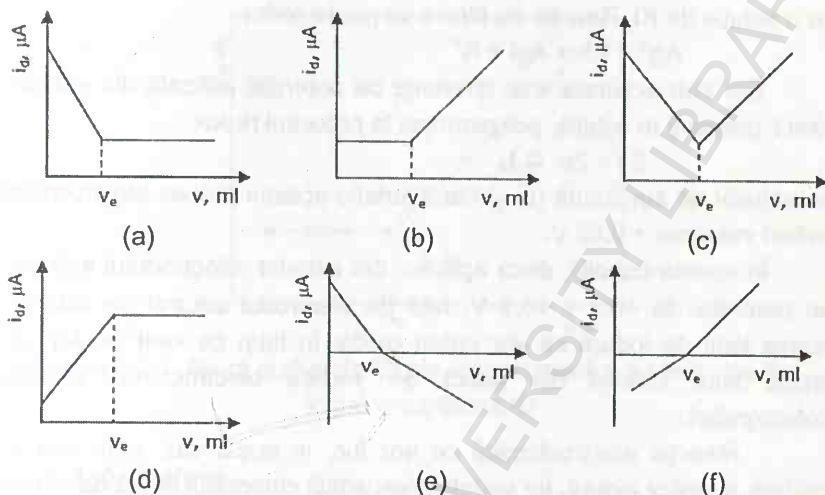


Figura IV. 5. Aliura curbelor de titrare amperometrică.

(a) numai A participă la reacția electrochimică; (b) numai B participă la reacția electrochimică; (c) numai C participă la reacția electrochimică; (d) A și B participă la reacția electrochimică; (e) A se oxidează, iar B se reduce; (f) A se reduce, iar B se oxidează.

- selectivitate ridicată – la valoarea de potențial impusă electrodului indicator, reacția electrochimică poate fi specifică unui singur component din soluția de analizat;

- limita de detecție poate ajunge până la 10^{-6} mol/l;
- titrarea se realizează rapid, iar aparatura necesară este simplă.

IV. 3. 4. Determinarea Ag^+ prin titrare amperometrică cu soluție de KI

1.Scopul lucrării

Lucrarea își propune determinarea concentrației ionilor de Ag^+ , din diverse probe, prin titrare amperometrică cu o soluție de KI, de concentrație cunoscută.

2. Principiul metodei

Un exemplu de titrare amperometrică este titrarea ionilor de Ag^+ cu o soluție de KI. Reacția de titrare se poate scrie:



Dar sub acțiunea unei diferențe de potențial aplicată din exterior, ionii I^- prezenți în soluție, pot participa la procesul redox:



potențialul de semiundă ($E_{1/2}$) caracteristic acestui proces electrochimic având valoarea + 0,62 V.

În aceste condiții, dacă aplicăm din exterior, electrodului indicator un potențial de +0.8 ÷ +0,9 V, față de electrodul saturat de calomel, numai ionii de iodură se vor putea oxida, în timp ce ionii de Ag^+ din probă sunt inactivi din punct de vedere electrochimic (inactivi polarografic).

Reacția electrochimică ce are loc, în acest caz, este cea de oxidare a ionilor iodură, iar variația intensității curentului limită de difuzie în funcție de volumul de titrant adăugat se poate explica astfel:

▲ înainte de începerea titrării: în soluția de analizat există numai ioni de Ag^+ , care sunt inactiv polarografic, prin urmare valoarea lui i_d în acest moment al titrării este mică (dar diferită de zero).

▲ până la echivalență: ionii I^- adăugați în soluție, pot fie precipita ionii de Ag^+ din proba de analizat, fie participa la reacția de oxidare pe suprafața electrodului indicator. Dintre cele două procese, precipitarea ionilor de Ag^+ are loc cu probabilitatea cea mai mare, și prin urmare intensitatea curentului limită de difuzie (i_d) rămâne constantă.

▲ după echivalență: în sistem nu mai sunt ioni de Ag^+ , astfel că ionii I^- adăugați pot participa la reacția de oxidare pe suprafața electrodului indicator, ceea ce duce la creșterea intensității curentului limită de difuzie.

Aliura curbei de titrare obținută în acest caz este prezentată în figura IV. 6. Volumul la echivalență se obține prelungind porțiunile liniare ale curbei și proiectând pe axa volumelor punctul lor de intersecție.

Se poate analiza prin titrare amperometrică orice reacție chimică, cu condiția ca cel puțin unul dintre participanții la reacție să fie activ polarografic (să se oxideze, sau să reducă pe electrodul indicator). Când nici unul dintre participanți nu este activ polarografic se introduce

În sistem o altă substanță activă polarografică, care se numește *indicator polarografic*.

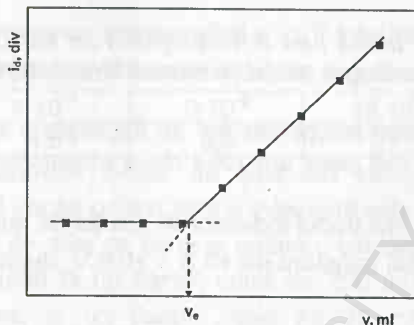


Figura IV. 6. Aliura curbei de titrare amperometrică a ionilor de Ag^+ folosind ca titrant KI

3. Aparatura

Instalația utilizată pentru titrarea amperometrică a ionilor de Ag^+ are o construcție similară cu cea prezentată în figura IV. 4. Singura deosebire constă în faptul că celula amperometrică utilizată determinarea ionilor de Ag^+ este *una cu joncțiune*, iar legătura dintre semicelula electrodului indicator și cea a electrodului de referință se face cu ajutorul unei punți de sare.

În cazul determinării ionilor de Ag^+ prin titrare amperometrică cu KI, se lucrează la un potențial constant de $+0,8 \div +0,9 \text{ V}$, iar electrodul indicator utilizat este electrodul de platină rotitor. Acesta este confecționat dintr-o sârmă de platină, fixată într-un tub de sticlă. Electrocul este rotit de un motor sincron cu 600-800 rot. /min, viteză suficient de mare pentru a asigura și omogenizarea soluției.

Cu ajutorul divizorului de tensiune se aplică electrodului de platină rotitor un potențial constant de $+0,8 \div +0,9 \text{ V}$. Se adaugă, apoi din biuretă volume egale de KI și se citește valoarea diviziunii la care ajunge spotul galvanometrului.

4. Modul de lucru

- se prepară soluția de analizat prin cântărire la balanța analitică a A grame probă, care se dizolvă și se trece cantitativ la flacon cotat ($V = 1000 \text{ ml}$);

- din soluția astfel obținută se ia o probă v ml soluție Ag^+ care se supune titrării.

Observație:

1. Volumul de probă luat în lucru (v , ml) se calculează astfel încât volumul de titrant adăugat pe tot parcursul titrării să nu depășească 5 % din volumul celei.

2. Pentru diluarea soluției de Ag^+ se folosește o soluție de electrolit indiferent (KNO_3 , 1M) care are rolul de a minimaliza migrarea ionilor iodură.

- se introduce electrodul indicator în soluția de analizat, și se aplică acestuia un potențial constant de $+0,8 \div +0,9$ V, după care se pornește motorul sincron;

- se face legătura între cele două semicelule cu ajutorul punții de sare;

- se deschide galvanometrul și se așteaptă stabilizarea spotului acestuia;

- se adaugă din biuretă volume egale de 0,25 ml soluție KI 0,01 N. După fiecare adăugare de KI se citește valoarea diviziunii la care ajunge spotul galvanometrului.

ATENȚIE: Adăugarea de KI din biuretă se face numai după ce spotul galvanometrului rămâne stabil la o anumită valoare. De asemenea, după fiecare adăugare de KI, se așteaptă mai întâi stabilizarea spotului și apoi se fac citirile.

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

$v(\text{ml})$	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
$i_d(\text{div})$									

- se reprezintă grafic curba de titrare și se determină volumul la echivalență,

- se calculează % Ag din proba analizată.

IV. 3. 5. Probleme

1. La determinarea polarografică a Zn^{2+} folosind metoda curbei de etalonare, s-au obținut următoarele rezultate experimentale:

$C_{Zn^{2+}}$, mol/l	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-4}$
h, mm	4,8	8,9	13,1	17,5

Care este concentrația ionilor de zinc din soluția analizată, dacă valoarea înălțimii treptei polarografice măsurată este de 10,6 mm.

2. O probă de aliaj ce conține cadmiu, cântărind 0,2107 g a fost solubilizată și diluată la un flacon cotate de 250 ml. 5 ml din această soluție s-au diluat la un flacon cotate de 25 ml și s-au analizat polarografic folosind metoda curbei de etalonare. Înălțimea treptei polarografice măsurate la analiza probei de aliaj a fost de 20mm.

Pentru trasarea curbei de etalonare s-au preparat 4 soluții etalon, iar rezultatele obținute în urma măsurătorilor experimentale sunt trecute în tabelul următor:

$C_{Cd^{2+}}$, mol/l	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
h, mm	11	18	26	34

Se cere:

a) Să se traseze curba de etalonare și să se determine concentrația cadmiului din proba analizată, exprimat în mol/l;

b) Să se calculeze conținutul procentual de cadmiu din proba supusă analizei.

3. Pentru determinarea conținutului de argint dintr-o probă, 0,2 ml din soluția ce conține Ag^+ au fost titrați amperometric cu o soluție de KI 0,01N. Rezultatele obținute sunt următoarele:

v, ml KI	0,0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2,0
$i_d(\mu A)$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	2,2	3,4	4,6	5,6

Știind că pentru analiză s-au cântărit 2,9526 g probă iar diluția s-a făcut la flacon cotate de 250 ml, se cere:

a) să se traseze curba de titrare și să se determine volumul de soluție KI consumat până la punctul de echivalență;

b) să se calculeze conținutul procentual de argint din proba analizată.

Metodele conductometrice de analiză au la bază dependența dintre conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit și concentrația ionilor prezenți în soluția respectivă.

Dacă între doi electrozi imersați într-o soluție de electrolit se aplică o diferență de potențial de la o sursă exterioară, în soluție va avea loc o deplasare ordonată a ionilor sub acțiunea curentului electric. Această deplasare ordonată se numește *migrare*, sau *conductibilitate electrică* (figura V. 1).

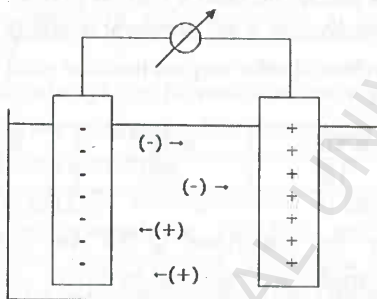


Figura V. 1. Deplasarea ordonată a ionilor sub acțiunea câmpului electric.

Cu alte cuvinte, conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit (semnalul analitic măsurat în cazul metodelor conductometrice) este expresia fenomenului de migrare a ionilor rezultați prin disocierea substanței dizolvate. Această mărime va depinde de numărul (concentrația) și mobilitatea (viteza de deplasare sub acțiunea curentului electric) ionilor din soluția de electrolit, dar și de temperatură sau de natura solventului.

V. 1. Mărimi conductometrice

Pentru caracterizarea cantitativă a fenomenului de conductibilitate electrică în soluțiile de electrolit, pot fi folosite următoarele mărimi:

▪ **conductibilitatea electrică (conductanța) soluției de electrolit** – este mărimea ce caracterizează fenomenul de deplasare ordonată a ionilor sub acțiunea curentului electric, și este egală cu inversul rezistenței.

$$\text{Prin definiție: } \frac{1}{R} = \chi \cdot \frac{A}{l} \quad (\text{V. 1})$$

unde: $1/R$ – conductibilitatea soluției ($\Omega^{-1} = \text{Siemens}$); χ – conductibilitatea specifică ($\Omega^{-1}\text{cm}$); A – suprafața electrozilor imersați în soluția de electrolit (cm^2); l – lungimea stratului de soluție dintre cei doi electrozi (cm).

Această mărime este aditivă și este determinată de prezența tuturor ionilor din soluție.

▪ **conductibilitatea specifică (conductivitatea) (χ)** – este definită ca fiind conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit cu secțiune de 1 cm^2 și lungime de 1 cm . Cu alte cuvinte, este conductibilitatea electrică a unității de volum.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (\text{V. 2})$$

unde: ρ - rezistivitate.

Conductibilitatea specifică a unei soluții de electrolit depinde de natura ionilor prezenți în soluție, de numărul (concentrația) ionilor din soluție și de temperatură.

▪ **conductibilitatea echivalentă (Λ)** – această mărime permite compararea conductibilităților electrice ale ionilor cu sarcini diferite, și reprezintă conductibilitatea electrică a unui strat de soluție ce conține un echivalent gram de electrolit.

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C_N} \quad (\text{V. 3})$$

unde: $\Lambda = \sum_i \lambda_i$, λ_i – conductibilitatea echivalentă a speciei „i”; C_N – concentrația normală a soluției de electrolit.

Valorile conductibilităților echivalente la diluției infinite, λ_i^0 , sunt constante și tabelate pentru majoritatea speciilor ionice existente în soluțiile de electrolit.

În tabelul V. 1 sunt prezentate valorile conductibilităților echivalente a unor ioni la diluție infinită.

Tabelul V. 1. Conductibilitățile echivalente a unor ioni la diluție infinită la 25°C (cm²/Ω echiv.).

<i>cationi</i>	λ^0_+	<i>anioni</i>	λ^0_-
H ⁺	349,8	HO ⁻	198,6
Li ⁺	38,68	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,14
Ca ²⁺	59,5	I ⁻	76,8
Ba ²⁺	63,5	CH ₃ COO ⁻	40,9

V. 2. Legea cantitativă a conductometriei

Se poate demonstra că într-o soluție de electrolit conductibilitatea electrică este dată de relația:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_i c_i \cdot \lambda_i \quad (\text{V. 4})$$

unde: λ_i – conductibilitatea echivalentă a speciei „i”; c_i – concentrația speciei ionice „i”; θ - constanta celulei conductometrice, care este egală cu raportul dintre lungimea stratului de soluție dintre electrozi și suprafața acestora imersată în soluție.

Această relație arată că:

- la conductibilitatea electrică totală a unei soluții de electrolit participă toți ionii prezenți în soluție – în consecință, conductibilitatea electrică este o mărime neselectivă care nu poate diferenția ionii prezenți din sistem;
- între gradul de participare al unui ion din soluție la conductibilitatea electrică și concentrația acestuia există o relație de directă proporționalitate (dependență liniară).

V. 3. Aparatura utilizată în conductometrie

Aparatele utilizate pentru măsurarea conductibilității soluțiilor de electrolit se numesc *conductometre* și sunt construite pe principiul punții

Wheastone folosită la determinarea rezistențelor (figura V. 2).

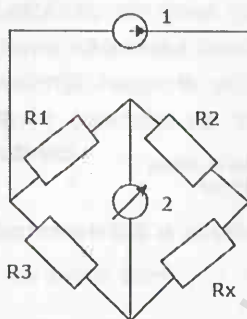


Figura V. 2. Reprezentarea punții Wheastone pentru măsurarea conductibilități electrice a soluțiilor.

Pe două dintre brațele punții se conectează două rezistențe standard (R_1 și R_2), iar pe cel de al treilea braț – o rezistență variabilă (R_3). Cu ajutorul generatorului de curent alternativ (1) se alimentează puntea, iar galvanometru (2) urmărește continuu rezistența variabilă (R_x), reprezentată de soluția de electrolit din celula conductometrică.

Celulele conductometrice sunt vase de sticlă, de forme și mărimi diferite, în care sunt montați electrozi între care se creează câmpul electric, și în care se introduce soluția de analizat.

În practica determinărilor conductometrice, cel mai adesea sunt utilizați electrozi care au suprafața de 1 cm^2 și sunt construiți din plăci sau discuri de platină platinată (platină acoperită electrochimic cu negru de platină, care asigură creșterea suprafeței efective a electrozilor și diminuarea efectelor de polarizare).

Una dintre cele mai frecvent folosite celule conductometrice este „celul de tip clopot”, în care spațiul conductometric este creat între doi cilindri concentrici, așa cum este ilustrat în figura V. 3.

Pe cilindrul interior al celulei sunt fixați electrozii, care sunt confecționați din inele de platină platinată, și care delimitează o zonă uniformă, în care efectele de câmp sunt minimalizate.

Orice celulă conductometrică se caracterizează prin constanta celulei conductometrice (θ), dată de raportul dintre lungimea stratului de

soluție dintre cei doi electrozi (l, cm) și suprafața electrozilor imersați în soluția de electrolit (A, cm^2).

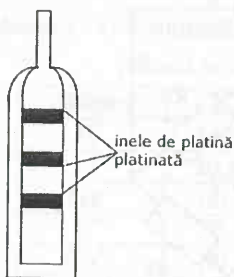


Figura V. 3. Celula conductometrică de tip clopot

Experimental, valoarea lui θ se determină cu ajutorul unor soluții etalon (soluții apoase de KCl) a căror conductibilitate echivalentă este cunoscută.

V. 4. Titrarea conductometrică

Deși, metodele bazate pe determinarea conductibilității electrice a soluțiilor de electrolit se pot aplica în două variante (directă și indirectă), cea mai frecvent utilizată pentru determinări analitice este varianta indirectă sau titrarea conductometrică.

În cazul *titrărilor conductometrice* se urmărește *variația conductibilității electrice a soluției de analizat în funcție de volumul de titrant* adăugat, iar *punctul de echivalență* se obține grafic, din curbele de titrare obținute experimental.

Titration conductometrică a unei soluții de electrolit este posibilă numai atunci când sunt îndeplinite următoarele condiții:

- pe parcursul titrării are loc o variație semnificativă a conductibilității soluției de analizat;
- reacția de titrare are loc în absența unor concentrații mari de soluții de electrolit indiferent.

Aceste condiții sunt îndeplinite de majoritatea reacțiilor de titrare acido-bazice și de precipitare, dar și de unele reacții cu formare de combinații complexe.

Deoarece între semnalul analitic măsurat (conductibilitatea soluției, $1/R$) și concentrație există o dependență liniară, *curbele de titrare conductometrică sunt alcătuite din două (sau mai multe) porțiuni liniare*, care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență. Punctul de echivalență, respectiv volumul la echivalență se stabilește grafic, și corespunde punctului de intersecție dintre două segment de dreaptă.

V. 5. Titrarea conductometrică a acizilor tari și slabi cu baze tari

1. Scopul lucrări

În această lucrare se urmărește determinarea concentrației unui acid tare (HCl) sau slab (CH_3COOH), din soluția de analizat utilizând titrarea conductometrică.

2. Principiul metodei

a) Determinarea acizilor tari prin titrare cu baze tari

La titrarea conductometrică a unei soluții de HCl cu o soluție standardizată de NaOH, reacția care are loc se poate scrie:



Deoarece, HCl este un acid tare, în soluție apoasă acesta va fi total dissociat astfel că, în momentul inițial conductibilitatea soluției va avea o valoare mare (maximă). Alina curbei de titrare este prezentată în figura V. 4.

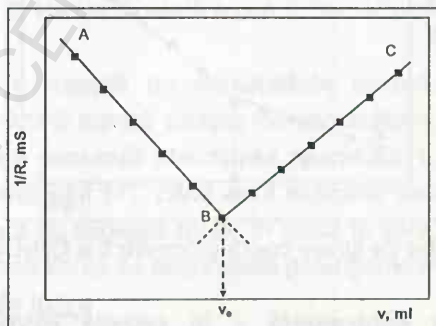


Figura V. 4. Curba de titrare conductometrică a HCl cu NaOH.

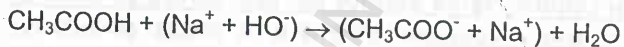
- **până la echivalență** – conductibilitatea electrică a soluției scade datorită neutralizării ionului H^+ , prin adăugarea titrantului (porțiunea AB). În urma neutralizării se formează molecule de H_2O , care sunt puțin dissociate și care nu influențează conductibilitatea electrică a soluției. Scăderea conductibilității are loc până când concentrația ionilor H^+ ajunge la valoarea dată de produsul ionic al apei, adică până la punctul de echivalență (punctul B).

- **după echivalență** – în soluție se adaugă NaOH în exces. Acesta este o bază tare, care disociază total, și în consecință conductibilitatea soluției crește (porțiunea BC).

Titrarea conductometrică a acizilor și bazelor tari este mai exactă decât titrarea clasică, înlătură eroarea de indicator și se poate utiliza și la analiza soluțiilor colorate.

b) Determinarea acizilor slabi prin titrare cu baze tari

Determinarea concentrației unei soluții de CH_3COOH prin titrare conductometrică cu o soluție standardizată de NaOH, se realizează conform reacției:



Deoarece acidul acetic este un acid slab, în soluție el va fi puțin diociat, și prin urmare conductibilitatea în momentul inițial va fi mică. Alături curbei de titrare în acest caz este prezentată în figura V. 5.

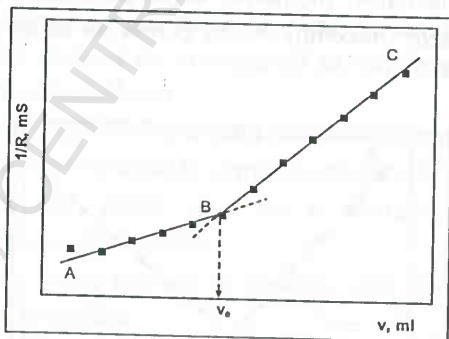


Figura V. 5. Curba de titrare conductometrică a CH_3COOH cu NaOH.

- **până la echivalență** – în primele momente ale titrării conductibilitatea soluției scade ușor datorită consumării ionului de H^+

proveniți din disocierea acidului. Acest lucru, determină apariția unui minim pe curba de titrare (care în anumite cazuri nici nu poate fi observat). Continuând titrarea, conductibilitatea soluției crește lent (porțiunea AB), datorită faptului că în sistem se formează CH_3COONa , sare total disociată.

• **după echivalență** – conductibilitatea soluției crește (porțiunea BC), datorită adăugării NaOH în exces, care este o bază tare total disociată.

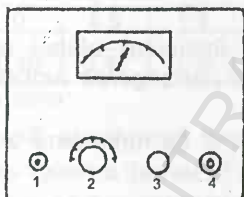
3. Aparatura

Pentru măsurarea conductibilității unei soluții de electrolit, se utilizează o instalație formată din:

- celula conductometrică de tip clopot (vezi V. 3);
- aparatul de măsură – conductometru Radelkis, tip OK- 102/1.

Conductometrul Radelkis tip OK-102/1 - prezentat în figura V. 6, permite citirea valorilor de conductibilitate de până la 500 mS, ($1 \text{ mS} = \Omega^{-1}$) și este prevăzut cu mai multe trepte de sensibilitate.

Aparatul se conectează la rețea cu ajutorul comutatorului (1) și se lasă aproximativ 10 min. să atingă regimul de lucru.



1. comutator rețea;
2. selector treaptă de sensibilitate;
3. potențiometru;
4. buton de calibrare.

Figura V. 6. Partea frontală a conductometrului OK-102/1.

Se alege o treaptă de sensibilitate optimă, prin comutarea selectorului (2). Odată aleasă treapta de sensibilitate, înaintea începerii determinărilor este necesară etalonarea aparatului. Etalonarea se face prin apăsarea butonului (4), când acul indicator trebuie să ajungă la diviziunea marcată cu săgeata roșie. În cazul în care, acul indicator nu ajunge la diviziunea dorită se acționează potențiometrul (3).

4. Modul de lucru

Pentru obținerea rezultatelor experimentale se procedează astfel:

- se spală electrodul clopot, prin imersare cu apă distilată;

- se măsoară exact un volum v ml din soluția de analizat (soluție de HCl sau CH_3COOH), care se introduc în celula conductometrică;

Observație: Volumul de soluție de acid ce trebuie măsurat se calculează astfel încât volumul de titrant adăugat pe tot parcursul titrării să nu depășească 5 % din volumul celulei.

- se diluează cu apă distilată, până când se acoperă cu soluție orificiile de prea plin ale electrodului clopot;

- se conectează agitatorul magnetic, pentru o omogenizare mai rapidă a soluției;

- se alege o scală de sensibilitate și se etalonează aparatul pentru scala respectivă;

- se începe titrarea prin adăugarea din biuretă (care în prealabil a fost splălată cu apă distilată și clătită cu soluție de NaOH), a unor volume constante de 0,5 ml NaOH. După fiecare adăugare de hidroxid de sodiu se așteaptă omogenizarea soluției și stabilizarea acului indicator;

- se citesc valorile de conductibilitate, iar rezultatele obținute se trec într-un tabel de forma:

v , ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0	...	
$1/R$, S							

Observație: Titrarea se consideră încheiată atunci când, din evoluția datelor experimentale, se observă parcurgerea ambelor etape ale curbei de titrare.

- se reprezintă grafic curba de titrare și se determină volumul la echivalență,

- se calculează concentrația acidului din proba de analizat.

V. 6. Probleme

1. O probă de 2,5 ml soluție de analizat ce conține HCl se titrează conductometric cu o soluție de NaOH cu titrul $T = 3,955 \cdot 10^{-3}$ g/ml. Se obțin următoarele rezultate:

v, ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
1/R, mS	4,4	3,85	3,38	2,9	2,4	1,9	1,63	1,65	1,65	1,65	1,65

Se cere:

- să se traseze curba de titrare conductometrică și să se determine volumul de titrant consumat până la punctului de echivalență;
- să se calculeze câte grame de HCl conținute proba analizată;
- să se calculeze titrul și normalitatea soluției de HCl.

2. O probă de 1,055 g acid acetic se diluează cu apă distilată laflacon cotat de 250 ml. La titrarea conductometrică a 2,5 ml din soluția obținută cu o soluție de NaOH 0,1 N, s-au obținut următoarele date experimentale:

v, ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
1/R, S	0,46	0,42	0,50	0,55	0,90	1,35	1,80	2,40	2,80

Se cere:

- să se traseze curba de titrare conductometrică și să se determine volumul de NaOH consumat până la punctul de echivalență;
- să se calculeze concentrația procentuală a soluției de acid acetic analizate.

Capitolul VI. METODE OPTICE DE ANALIZĂ

Metodele optice de analiză sunt metodele instrumentale care au la bază interacția radiației electromagnetice cu atomii sau moleculele probei de analizat.

VI. 1. Caracteristicile radiațiilor electromagnetice și interacția lor cu sistemele chimice de analizat

Radiația electromagnetică reprezintă o formă de energie, care se obține prin interacția a două câmpuri, unul electric și unul magnetic, care oscilează perpendicular pe direcția de propagare. Din această cauză, radiația electromagnetică manifestă atât proprietăți de undă, cât și de corpuscul, adică are un caracter dual. Pentru descrierea proprietăților caracteristice radiațiilor electromagnetice, se folosesc măsurile prezentate în tabelul VI. 1.

Tabel VI. 1. Mărimi care caracterizează proprietățile radiațiilor electromagnetice.

Mărime	Simbol	Definiție
Lungimea de undă	λ	- cea mai mică distanță dintre două puncte care oscilează în faze identice; se măsoară în m, cm, μm , nm, Å (10^{-8} m).
Frecvența	ν	- reprezintă numărul de oscilații din unitatea de timp; se măsoară în Hz, s^{-1} .
Numărul de undă	$\bar{\nu}$	- reprezintă numărul de oscilații pe unitatea de lungime; se măsoară în cm^{-1} .
Intensitatea radiației	I	- este energia fluxului care traversează unitatea de suprafață în unitatea de timp
Energia cuantei de radiației	$E = h \cdot \nu$	- reprezintă energia fotonilor care alcătuiesc radiația electromagnetică. (h = constant lui Plank)

Pe baza acestor mărimi cantitative, radiațiile electromagnetice au fost grupate în mai multe *domenii spectrale*, prezentate în tabelul VI. 2.

Tabelul VI. 2. Domeniile spectrale ale radiației electromagnetice.

Domeniul spectral	Lungimea de undă	E, kcal/mol
Radiații γ	$10^{-4} - 10^{-1} \text{ \AA}$	10^9
Radiații X	$10^{-1} - 10^2 \text{ \AA}$	
Ultraviolet	$10 - 400 \text{ nm}$	
Vizibil	$400 - 780 \text{ nm}$	
Infraroșu	$0,78 - 1000 \text{ }\mu\text{m}$	
Microunde	$0,1 - 100 \text{ cm}$	10^{-9}
Unde radio	$1 - 10^3 \text{ m}$	

La interacția radiației electromagnetice cu sistemele chimice (proba de analizat), pot avea loc diverse fenomene, în care se evidențiază:

- fie caracterul de undă al radiației – de ex. difuzia, difracția, refracția radiației;
- fie caracterul de corpuscul al radiației – de ex. absorbția și emisia de radiații.

Din punct de vedere analitic, *cele mai importante metode optice de analiză au la bază absorbția și emisia de radiații de către atomii sau moleculele probei de analizat.*

Conform mecanicii cuantice, orice specie chimică (atom sau moleculă) este stabilă numai în anumite stări staționare, caracterizate de anumite valori de energie. Starea staționară cu energia cea mai mică se numește *starea fundamentală*, iar toate celelalte stări staționare cu energii mai mari decât starea fundamentală se numesc *stări excitate*.

Trecerea (tranziția) sistemului de analizat dintr-o stare staționară în alta se poate face prin absorbția sau emisia unei anumite cantități de energie, conform schemei prezentate în figura VI. 1.

Prin absorbție de energie, speciile chimice (atomi sau molecule) trec într-o stare energetică superioară, în timp ce prin emisie, acestea revin într-o stare energetică inferioară.

Diferența de energie a stărilor implicate în tranziție se numește *energie de tranziție*:

$$\Delta E = E_n - E_0 \quad (\text{VI. 1})$$

și depinde de frecvență sau lungimea de undă a radiației electromagnetice absorbite sau emise de către specia chimică analizată.

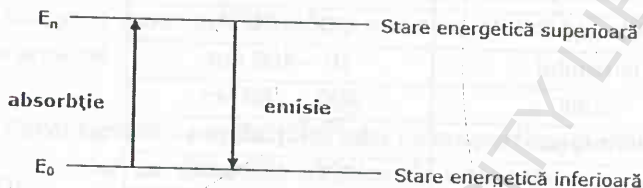


Figura VI. 1. Reprezentarea schematică a fenomenului de absorbție și emisie de radiații electromagnetice.

Imaginea fiecărei astfel de tranziții între două nivele discrete de energie reprezintă o *linie spectrală*, caracterizată prin frecvența sau lungimea de undă a radiației monocromatice:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}; \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{\Delta E} \quad (\text{VI. 2})$$

unde: c – viteza luminii în vid; h – constanta lui Plank.

Totalitatea liniilor spectrale corespunzătoare tranzițiilor între stările energetice ale speciilor analizate, ordonate în funcție de frecvență sau lungimea de undă a radiațiilor, alcătuiesc *spectrul probei analizate*, care poate fi:

- spectru de absorbție – atunci când au loc tranziții de pe nivelele energetice inferioare pe cele superioare;
- spectru de emisie – atunci când tranzițiile au loc de pe nivelele energetice superioare pe cele inferioare.

VI. 2. Clasificarea metodelor spectrometrice de analiză

Cele mai importante criterii de clasificare a metodelor optice de analiză sunt:

- *în funcție de natura sistemului chimic analizat care interacționează cu radiația electromagnetică* – avem:

- *spectrometrie atomică* – când sistemul chimic analizat este alcătuit din atomi;
- *spectrometrie moleculară* – când sistemul chimic analizat este alcătuit din molecule.

■ **în funcție de domeniul spectral investigat** – se întâlnesc:

- spectrometria de raze X
- spectrometria de UV-VIS
- spectrometria de IR, etc.

■ **în funcție de natura interacției dintre radiația electromagnetică și sistemul chimic** – avem metode optice bazate pe: absorbția; emisia; difuzia; difracția, etc., radiațiilor.

Dintre acestea cele mai frecvent utilizate metode optice de analiză sunt cele bazate pe *emisia sau absorbția de radiații de către atomi sau molecule*, și ele vor fi discutate detaliat în capitolele următoare.

VI. 3. Aparatura utilizată în metodele spectrometrice de analiză

Aparatele utilizate în metodele spectrometrice de analiză se numesc generic *spectrometre*, și sunt alcătuite din 5 componente de bază: sursa spectrală, dispozitiv de introducere a probei, selector de radiații, detector și sistem de amplificare și înregistrare.

În funcție de fenomenul optic investigat, spectrometrele pot fi de absorbție sau de emisie, iar schema bloc pentru fiecare caz este prezentată în figura VI. 2.

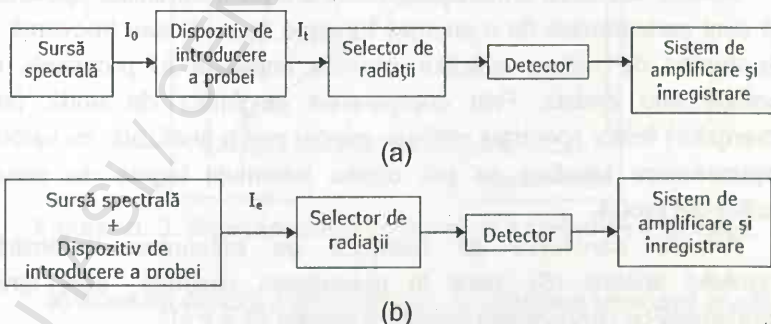


Figura VI. 2. Schema bloc a spectrometrelor de absorbție (a) și emisie (b).

1. *Sursa spectrală* – diferă semnificativ în cazul spectrometrelor de absorbție față de cele de emisie, atât ca și construcție, cât și ca rol;

2. *Dispozitiv de introducere a probei* – are rolul de a aduce proba de analizat în zona în care se găsesc radiațiile provenite de la sursa spectrală, și poate fi combinat cu sursa spectrală (în cazul emisiei) sau unitate diferită (în cazul metodelor de absorbție).

3. *Selectorul de radiații* – au rolul de a selecta radiațiile emise sau transmise prin proba de analizat, în funcție de lungimea lor de undă, și pot fi:

- filtre optice – filtre de absorbție sau filtre de interferență – care selectează radiațiile dintr-un domeniu îngust al spectrului;

- monocromatoare – cu prismă sau cu rețea de difracție – care selectează radiații practic monocromatice (caracterizate printr-o singură valoare a lungimii de undă).

4. *Detectorul* – este un dispozitiv care detectează energia radiantă și o transformă într-un curent electric proporțional, care poate fi mult mai ușor măsurat. Cele mai frecvent folosite detectoare sunt celulele fotoelectrice și fotomultiplicatorii.

VI. 4. Analiza cantitativă

În metodele spectrometrice atât analiza calitativă, cât și analiza cantitativă, utilizează dependența semnalului analitic de natura și concentrația speciilor de analizat din probă.

Analiza calitativă urmărește identificare pozițiilor liniilor spectrale, care sunt caracterizate de o anumită lungime de undă sau frecvență, și care depind de natura speciilor chimice implicate în procesele de absorbție sau emisie. Prin compararea lungimilor de undă (sau frecvențelor) liniilor spectrale obținute pentru proba analizată, cu valorile corpunzătoare tabelate se pot obține informații legate de natura speciilor din probă.

Analiza cantitativă se bazează pe măsurarea intensității semnalului analitic (S), care în majoritatea cazurilor, este direct proporțională cu concentrația speciei analizate ($S = k \cdot c$).

În aceste condiții, pentru determinarea concentrației se pot utiliza:

- metoda comparației simple;

- metoda curbei de etalonare;
- metoda adaosului.

Metoda comparației simple – se analizează o singură soluție etalon de concentrație cunoscută (c_e) pentru care se măsoară semnalul analitic (S_e) și proba de analizat de concentrație necunoscută (c_x), pentru care se măsoară semnalul analitic (S_x).

Pentru fiecare din cele două probe analizate se poate scrie relația de proporționalitate directă:

$$S_e = k \cdot c_e \quad (VI. 3)$$

$$S_x = k \cdot c_x$$

iar, valoarea lui c_x se determină din raportul: $\frac{S_e}{S_x} = \frac{c_e}{c_x}$ (VI. 4)

Metoda curbei de etalonare – este cea mai frecvent utilizată metodă pentru determinările cantitative, și presupune măsurarea semnalului analitic pentru o serie de 4 – 6 soluții etalon (în care concentrația speciei de analizat este cunoscută și crescătoare). Cu ajutorul valorilor astfel obținute se reprezintă grafic dependența dintre semnalul analitic și concentrație (figura VI. 3), când se obține o dreaptă – *curba de etalonare*.

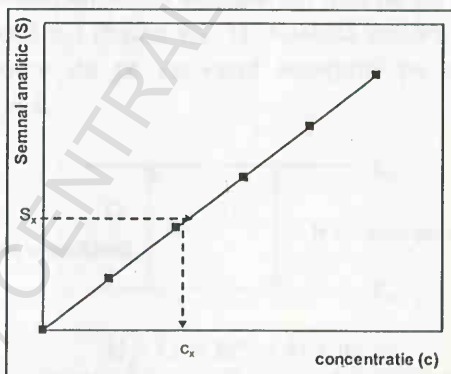


Figura VI. 3. Reprezentarea schematică a curbei de etalonare.

În aceleași condiții experimentale, se măsoară semnalul analitic al probei de analizat (S_x), iar prin interpolare liniară grafică se obține valoarea concentrației (c_x) din proba analizată.

Metoda adaosului – este utilizată mai ales pentru probe complexe în care efectul datorat matricei este semnificativ, și se realizează astfel: în soluția probei de analizat, de concentrație c_x pentru care se măsoară un semnal analitic S_x , se adaugă o cantitate bine determinată dintr-o soluție etalon (care conține specia de analizat într-o concentrație bine cunoscută, c_e), pentru care se măsoară semnalul analitic S_{x+e} .

Concentrația speciei de analizat din probă (c_x) se calculează cu ajutorul relației:

$$\frac{S_x}{S_{e+x}} = \frac{c_x}{c_e + c_x} \quad (\text{VI. 5})$$

Metodele spectrometrice de analiză reprezintă cel mai variat și mai important grup de metode instrumentale din chimia analitică, care pot furniza informații calitative, cantitative și de structură.

Capitolul VII. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ

Spectrometria de emisie atomică este o metodă de analiză calitativă și cantitativă, care are la bază interpretarea spectrelor de emisie generate de către atomii probei de analizat, în condiții bine determinate de excitație.

Spectrele de emisie sunt datorate tranzițiilor la care participă electroni din straturile exterioare (electroni de valență) ai atomilor probei de analizat, aduși în stare de vapori.

VII. 1 Considerații teoretice

În spectrometrie de emisie, proba de analizat este adusă în prealabil sub formă de atomi liberi. Atomii liberi (M) ai probei sunt apoi excitați cu ajutorul energiei termice (Q), obținută prin combustie sau printr-o descărcare electrică. Prin absorbție de energie termică, electroni de pe nivelul fundamental (de energie E_0) trec pe un nivel excitate (de energie superioară E_n) (figura VII. 1). Această trecere a electronilor din straturile exterioare de pe un nivel energetic pe altul se numește *tranziție electronică*.

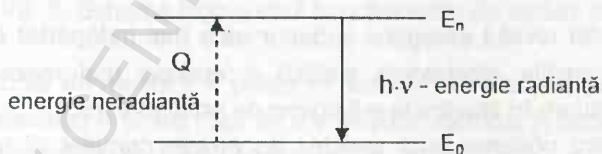


Figura VII. 1. Reprezentarea fenomenului de emisie atomică.

Starea excitată (M^*) este foarte puțin stabilă (10^{-8} s), și prin urmare atomul revine rapid la starea fundamentală (M), diferența de energie dintre cele două stări fiind *emisă* sub formă de energie radiantă ($h\nu$).

Imaginea unei astfel de tranziții electronice între două nivele energetice ale atomului corespunde unei *linii spectrale* în spectrul de emisie. Linia spectrală de frecvență $\nu = \Delta E / h$ se obține numai atunci când atomul primește o cantitate de energie egală cu valoarea ΔE , energie care se numește *energie de excitare* a liniei spectrale respective.

Totalitatea liniilor spectrale de emisie corespunzătoare tranzițiilor dintre nivelele energetice ale unui atom dat, alcătuiesc *spectrul de emisie* al atomului respectiv. Spectrele de emisie ale atomilor sunt relativ simple (deoarece numărul stărilor energetice ale unui atom izolat este mic) și sunt discrete (alcătuite dintr-un număr limitat de linii spectrale, permise de regulile de selecție) (figura VII. 2).

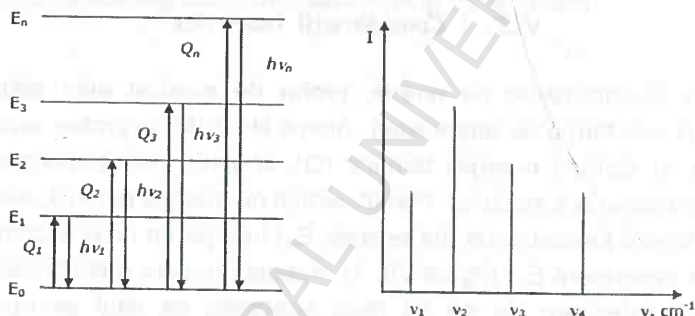


Figura VII. 2. Aliura generală a unui spectru de emisie atomică.

Cu cât nivelul energetic superior este mai îndepărtat de nucleu, cu atât tranziția electronică implică o energie mai mare, iar linia spectrală apare în spectru la o lungime de undă mai mică.

Pentru obținerea unui spectru de emisie complet al unui atom, acesta trebuie să *absoarbă o energie echivalentă cu potențialul său de ionizare* (energia minimă necesară desprinderii unui electron din atom).

Spectrele de emisie astfel obținute se caracterizează prin:

- numărul de linii spectrale este egal cu numărul de tranziții electronice permise din atom;
- liniile spectrale sunt dispuse ordonat, în ordinea scăderii lungimii de undă;

- linia spectrală corespunzătoare tranziției de pe cel mai apropiat nivel excitat pe nivelul fundamental al atomului este linia cea mai intensă din spectru și se numește *linia de rezonanță*;
- orice spectru de emisie poate oferi informații calitative și cantitative despre proba analizată, și anume:

- *caracteristica calitativă* – este dată de poziția liniei spectrale (frecvență sau lungimea de undă la care apare linia spectrală în spectru) – este dependentă de natura atomilor din proba de analizat, iar analiza calitativă se bazează pe compararea pozițiilor liniilor spectrale obținute pentru probă cu tabelele de linii spectrale, în condiții experimentale identice;

- *caracteristica cantitativă* – este dată de intensitatea liniei spectrale (I) – și este direct proporțională cu numărul (concentrația) atomilor din proba analizată, care participă la fenomenul de emisie.

VII. 2. Aparatura utilizată în spectrometria de emisie atomică

Aparatele utilizate pentru investigarea fenomenului de emisie atomică se numesc *spectrometre de emisie atomică*, și sunt alcătuite din patru părți principale (figura VII. 3).

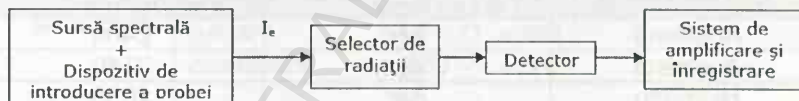


Figura VII. 3. Schema bloc a unui spectrometru de emisie atomică.

- *Sursa de excitare* – poate fi: flacără, arc electric, plasmă sau scânteie electrică – și are rolul de a volatiliza, atomiza și excita speciile atomice prezente în proba de analizat.

- *Proba de analizat* – se introduce fie, sub formă de soluție (prin pulverizare) în flacără sau în plasmă, fie sub formă solidă între electrozi de cărbune (în arc electric sau în scânteia electrică).

- *Selectorul de radiații* – are rolul de a selecta doar radiațiile electromagnetice de lungimi de undă corespunzătoare atomilor din proba analizată, și poate fi: filtru de interferență, monocromator cu prismă, sau monocromator cu rețea de difracție.

▪ **Detectorul** – transformă radiația electromagnetică într-o mărime ușor de măsurat experimental (curent electric, sau înnegrirea plăcii fotografice). Cei mai frecvent folosiți detectori în emisia atomică sunt: emulsia fotografică, celulele fotoelectrice sau fotomultiplicatorii.

▪ **Sistemul de amplificare și înregistrare** – amplifică semnalul obținut de la detector și îl înregistrează, fie ca spectru de emisie, fie ca diviziuni pe o scală gradată.

VII. 3. Spectrometria de emisie atomică în flacără (Flamfotometria)

Metoda spectrometriei de emisie atomică care folosește ca sursă de excitare flacăra, se numește *flamfotometrie*.

Flacă se obține prin arderea unui amestec de două gaze; unul oxidant (gazul comburant) și unul combustibil (gazul carburant), într-un arzător corespunzător. În funcție de natura celor două gaze și de raportul lor de amestecare, prin ardere se poate obține o flacăra a cărei temperatură variază între 1700 – 3100 °C (tabelul VII. 1).

Tabelul VII. 1. Temperatura unor flăcări utilizate în flamfotometrie.

Gaz carburant	Gaz comburant	Temperatura, °C
Acetilenă	Aer	2400
Acetilenă	Oxygen	3140
Hidrogen	Aer	2050
Hidrogen	Oxygen	2700
Metan	Aer	1700 – 1900
Metan	Oxygen	2700 – 2800

În comparație cu alte surse spectrale, flacăra este considerată o *sursă relativ rece* (atinge temperaturi relativ scăzute), prin urmare furnizează o energie de excitare mică, și poate fi utilizată numai pentru analiza metalelor alcaline și alcalino-pământoase (din grupa I-A și II-A).

Principalele caracteristici pe care trebuie să le îndeplinească o flacăra pentru a putea fi utilizată ca sursă de excitare sunt:

- să nu prezinte un spectru propriu;
- să funcționeze liniștit într-un spațiu delimitat;
- să permită introducerea uniformă a probei;

- să nu fie toxică.

Probele de analizat (care sunt soluții ale unor săruri, cel mai adesea anorganice) sunt introduse prin pulverizare sub formă de aerosoli, în curentul de aer care alimentează flacăra. Sub acțiunea energiei termice furnizate de flacăra, au loc o serie de *procese principale* (tabelul VII. 2), în urmă cărora proba este adusă sub formă de atomi liberi aflați în stare de vapori, care sunt excitați și care în urma revenirii în stare fundamentală emit radiații caracteristice.

Tabel VII. 2. Procesele elementare la care participă proba de analizat în flacăra.

Procese elementare		Reprezentarea schematică
Procese principale	pulverizare	$(M^+ + X^-)_{sol} \rightarrow (M^+ + X^-)_{aerosol}$
	evaporarea solventului	$(M^+ + X^-)_{aerosol} \rightarrow (M^+ + X^-)_{solid}$
	topire	$(M^+ + X^-)_{solid} \rightarrow (M^+ + X^-)_{lichid}$
	vaporizare	$(M^+ + X^-)_{lichid} \rightarrow (M^+ + X^-)_{gaz}$
	disociere	$(M^+ + X^-)_{gaz} \rightarrow M^0_{gaz} + X^0_{gaz}$
	excitare	$M^0 + \text{energie termică} \rightarrow M^{0*}$
	emisie	$M^{0*} \rightarrow M^0 + h\nu$
Procese secundare	autoabsorbție	$M^0 + h\nu \rightarrow M^{0*}$
	ionizare	$M^0 \rightarrow M^+ + e^-$
	oxidare	$M^0 + O \rightarrow MO$
	combinare	$M^0 + Y \rightarrow MY$

Tot în flacăra au loc și o serie de *procese secundare* (tabelul VII. 2), care duc la scăderea numărului de atomi care pot emite radiații, și de aceea efectul lor trebuie să fie minimizat. Acest lucru poate fi realizat prin reglarea corespunzătoare a parametrilor flăcării și prin menținerea constantă a condițiilor de atomizare și de excitare a probei.

VII. 3. 1. Legea cantitativă a flamfotometriei

Intensitatea liniilor spectrale de emisie – semnalul analitic măsurat (I_e) este direct proporțională cu:

- diferența de energie dintre nivelele implicate în tranziția electronică ($\Delta E = h \cdot \nu$);

- numărul de atomi aflați în stare excitată (N_n), care pot emite radiații;
- numărul de tranziții posibile dintre nivelul excitat (E_n) și cel fundamental (E_0) în unitatea de timp, exprimată prin coeficientul de probabilitate a lui Einstein.

În aceste condiții, intensitatea radiației emise (I_e) poate fi scrisă sub forma:

$$I_e = A_{n0} \cdot N_n \cdot h\nu \quad (\text{VII. 1})$$

Dar, numărul de atomi aflați în stare excitată, în condiții de echilibru termodinamic, este dat de legea lui Boltzmann:

$$N_n = N_0 \cdot \frac{g(n)}{g(0)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B \cdot T}\right) \quad (\text{VII. 2})$$

unde: N_0 - reprezintă numărul de atomi aflați în stare fundamentală, pe unitatea de volum; $g(n), g(0)$ - ponderile statistice ale atomilor în stările energetice E_n și E_0 ; K_B - constanta Boltzmann; T - temperatura absolută a sursei de excitare.

$$\Rightarrow I_e = A_{n0} \cdot N_0 \cdot \frac{g(n)}{g(0)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B \cdot T}\right) \cdot h\nu \quad (\text{VII.3})$$

În condiții experimentale date, termenul: $A_{n0} \cdot \frac{g(n)}{g(0)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B \cdot T}\right)$ este

constant $\Rightarrow I_e = \text{const} \cdot N_0$

$$\text{sau: } I_e = \text{const} \cdot c \quad (\text{VII. 4})$$

unde: c - concentrația speciei de analizat din probă.

Această relație evidențiază *dependența liniară dintre intensitatea liniei spectrale emise și concentrația speciei de analizat din probă*, și stă la baza analizei cantitative în flamfotometrie.

VII. 3. 2. Aparatura utilizată în flamfotometrie

Aparatele utilizate pentru analiză prin metode de emisie atomică în flacără se numesc *flamfotometre* (figura VII. 4).

Principiul de funcționare al unui asemenea aparat este următorul: în curentul de aer (1) care alimentează flacăra (4), obținută prin arderea gazului carburant (2), se introduce prin pulverizare proba de analizat (3),

în stare lichidă, sub formă de aerosoli. În flacăra (4) atomii probei de analizat participă la o serie de procese elementare (vezi tabelul VII. 2) și trec în stare excitată.

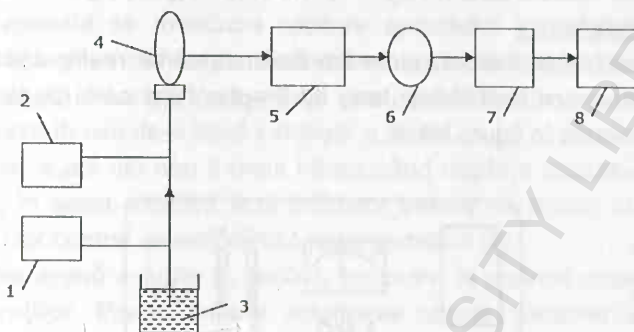


Figura VII. 4. Reprezentarea schematică a unui flamfotometru.

(1- butelie cu gaz comburant; 2- butelie cu gaz carburant; 3- proba de analizat; 4- flacăra; 5- selector de radiații; 6- detector; 7- amplificator; 8- înregistrator).

Radiațiile emise de către atomi la revenirea în stări cu energie mai mică, trec prin selectorul de radiații (5), care selectează doar radiația caracteristică atomilor din proba analizată. Intensitatea radiației selectate ajunge apoi la detectorul (6) care transformă semnalul analitic într-un curent electric proporțional, care apoi este amplificat cu amplificatorul (7) și înregistrat cu (8).

VII. 3. 3. Determinarea flamfotometrică a calciului

1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea concentrației calciului, prin spectrometrie de emisie în flacăra, din soluții apoase, utilizând metoda curbei de etalonare.

2. Principiul metodei

Determinarea flamfotometrică a calciului din soluții apoase are la bază măsurarea intensității liniei spectrale corespunzătoare lungimii de undă de 422,7 nm, emisă de către atomii de calciu în flacăra acetilenă-aer.

La această valoare a lungimii de undă, intensitatea liniei spectrale este direct proporțională cu concentrația calciului din proba de analizat, într-un domeniu de concentrație cuprins între 10 și 50 $\mu\text{g Ca / ml}$.

3. Aparatura

În laborator, determinările flamfotometrice se realizează folosind un flamfotometru Karl Zeiss Jena tip Flapho(4), a cărui parte frontală este prezentată în figura VII. 5.

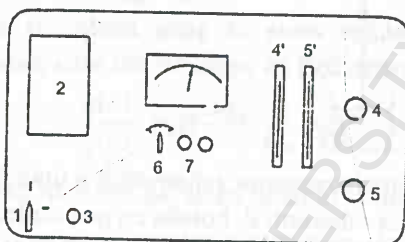


Figura VII. 5. Partea frontală a flamfotometrului Karl Zeiss Jena tip Flapho(4): 1-comutator; 2- fereastră de control; 3- sistem electric; 4, 4'- debitmetre de gaz comburant; 5, 5'- debitmetre de gaz carburant; 6- selector treaptă de sensibilitate; 7- potențiomtru de zero.

Pentru efectuarea determinărilor experimentale se procedează astfel:

- se conectează flamfotometrul la rețea, acționând comutatorul (1), cu cel puțin 10 minute înainte de începerea lucrului;
- se alege filtrul corespunzător determinării calciului;
- se deschide aerul comprimat și se aduce debitul acestuia la valoare constantă, prin manevrarea debitmetrelor (4, 4'). Se verifică dacă debitul aerului comprimat rămâne constant în timp;
- se deschide butelia de acetilenă și se aduce la valoare constantă, cu ajutorul debitmetrelor (5, 5'). Se verifică în timp constanța debitului;
- se aprinde flacăra, prin acționarea sistemului electric (3);
- se spală traseul parcurs de probă cu apă distilată (practic, se introduce capilara aparatului într-un pahar cu apă distilată). Această operație este controlată prin urmărirea culorii flăcării, prin fereastră de

control (2). Când în flacără nu există impurități, aceasta are o culoare slab albastruie, caracteristică.

- se alege treapta de amplificare, manevrând selectorul (6). Pentru aceasta se introduce capilara aparatului în soluția cea mai concentrată și se urmărește deplasarea acului indicator. Se va alege aceea treaptă de amplificare pentru care acul indicator al aparatului se stabilizează în cea de-a doua jumătate a scalei.

- se spală din nou traseul introducând capilara aparatului în apă distilată. În acest moment acul indicator trebuie să revină la valoarea zero, în caz contrar se acționează potențiometrul (7).

- se aspiră soluțiile în flacără, succesiv, în ordinea crescătoare a concentrațiilor. Pentru fiecare soluție se citește valoarea intensității semnalului numai după atingerea stării de echilibru (stabilizarea acului indicator).

- după fiecare determinare se spală traseul cu apă distilată, verificându-se și valoarea de zero.

- după efectuarea determinărilor experimentale, se închide butelia de acetilenă, apoi cea de aer comprimat și se deconectează aparatul.

4. Modul de lucru

a) Trasarea curbei de etalonare:

- se prepară 4-6 soluții etalon, de concentrații cuprinse între 10-50 $\mu\text{g/ml}$, prin diluarea unei soluții stoc de concentrație 500 $\mu\text{g/ml}$. Soluțiile etalon se prepară în flacoane de 50 ml.

Exemplu de calcul: pentru a calcula volumul de soluție stoc necesară pentru prepararea soluțiilor din curba de etalonare se procedează astfel: să considerăm că prima soluție etalon are concentrația $c_1 = 10 \mu\text{g/ml}$. Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc de 500 $\mu\text{g/ml}$ este necesar ca prin diluare la flacon cotaț de 50 ml să obținem concentrația dorită.

Conform, legii diluției avem:

$$c_i \cdot v_i = c_f \cdot v_f$$

unde: c_i , v_i – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale; c_f , v_f – concentrația, respectiv volumul soluției finale.

$$\Rightarrow v_i = \frac{c_f \cdot v_f}{c_i} \text{ sau } v_i = \frac{50 \cdot 10}{500} = 1 \text{ ml soluție etalon primar}$$

- se măsoară valoarea intensității radiației emise, pentru fiecare

soluție etalon, iar rezultatele experimentale se trec într-un tabelul de rezultate experimentale;

- se reprezintă grafic dependența $I_e = f(c, \mu\text{g/ml})$, când se obține o dreaptă.

b) *Analiza probei necunoscute:*

- se prepară proba de analizat, prin cântărirea exactă a A grame substanță solidă, dizolvarea acesteia și trecere cantitativă la flacon cotat V, ml.

- din soluția astfel obținută, se măsoară $v(x)$ ml care se diluează la un volum de 50 ml (volumul flaconului).

Observație: concentrația soluției obținute, c_x trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate, stabilit experimental.

- se măsoară intensitatea radiației emise, pentru proba necunoscută.

- prin interpolare liniară grafică, se determină din curba de etalonare concentrația probei necunoscute, c_x .

- se calculează %Ca din proba de analizat.

Tabelul de date experimentale.

Nr. probei	v, ml	$C_{Ca}, \mu\text{g/ml}$	I_e, div
1			
2			
3			
4			
x			

VII. 3. 4. Probleme

1. În vederea determinării flamfotometrice a calciului din apă folosind metoda curbei de etalonare, s-au obținut următoarele rezultate experimentale:

$C_{Ca^{2+}}$, $\mu\text{g/ml}$	15	25	35	45
I_e , div	10	26	39	51

Care este concentrația ionilor de calciu din apa analizată, dacă valoarea intensității radiației emise măsurată este de 32 div.

2. Pentru a determina flamfotometric conținutul de sodiu dintr-o probă s-a utilizat metoda curbei de etalonare. Pentru trasarea curbei de etalonare s-au analizat 4 soluții etalon de sodiu, și s-au obținut următoarele date experimentale:

Concentrația ($\text{mg Na}^+/\text{l}$)	10	20	30	40
I_e (div)	15	26	38	49

Știind că proba supusă analizei a fost obținută prin cântărirea a 0,1018 g probă, care a fost solubilizată și diluată la flacon cotat de 500 ml, iar în urma analizei a fost măsurată o intensitate a radiației emise: $I_x = 40$ div, să se calculeze conținutul procentual de Na^+ din proba analizată.

Capitolul VIII. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Spectrometria de absorbție atomică este o metodă de analiză cantitativă, care are la bază măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice, de o anumită lungime de undă, de către atomi liberi ai probei, aflați în stare de vapori.

VIII. 1. Considerații teoretice

Atunci când soluția probei de analizat este pulverizată în flacără, au loc o serie de procese elementare (figura VIII. 1), care duc la obținerea atomilor liberi.

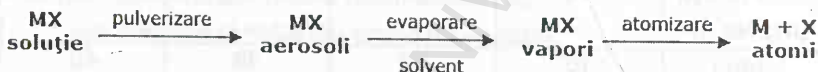


Figura VIII. 1. Procesele elementare care au loc în flacără.

Atomii liberi astfel obținuți (M) absorb energie radiantă, ceea ce determină tranziții ale electronilor de valență din starea fundamentală (E_0) în stări energetice superioare (E_n). Reprezentarea schematică a procesului de absorbție este ilustrată în figura VIII. 2.

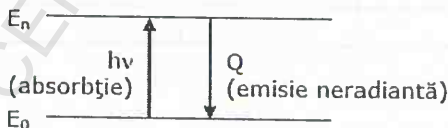


Figura VIII. 2. Reprezentarea schematică a absorbției atomice.

Starea excitată (M^*) este foarte puțin stabilă (10^{-8} s), de aceea atomii revin imediat în starea fundamentală eliberând energia absorbită sub formă de energie neradiantă (cel mai adesea, de natură termică).

Frecvența radiației absorbite de către atomii liberi ai probei, trebuie să fie egală cu frecvența radiației care poate fi emisă de aceștia cu probabilitatea cea mai mare, și se numește *frecvența de rezonanță*. Din această cauză, în spectrometria de absorbție atomică, sursa exterioară de radiații trebuie să emită radiații monocromatice, a căror frecvență trebuie să fie egală cu frecvența de rezonanță.

VIII. 2. Legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică

Atunci când o radiație monocromatică de frecvență ν și intensitate I_0 , parcurge un strat de atomi aflați în stare de vapori de grosime l , intensitatea radiației transmise (I) este dată de legea Lambert – Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_\nu \cdot l} \quad (\text{VIII. 1})$$

unde: I_0 , I – intensitatea radiației incidente și respectiv transmise; l – lungimea stratului absorbant; K_ν - coeficient de absorbție atomică pentru frecvența ν , care este direct proporțional cu numărul de atomi din probă pe unitatea de volum (N):

$$K_\nu = k \cdot N \quad (\text{VIII. 2})$$

Dacă se logaritizează și se notează cu $A = \lg I_0 / I$ (A se numește absorbanta), relația (VIII. 1) se poate scrie:

$$A = 2,303 \cdot k \cdot N \cdot l \quad (\text{VIII. 3})$$

sau, în condiții experimentale date:

$$A = \text{const} \cdot c \quad (\text{VIII. 4})$$

unde: c - concentrația speciei de analizat din soluție.

Această relație arată că: *absorbanta este direct proporțională cu concentrația speciei de analizat din soluție, atunci când grosimea stratului absorbant este menținută constantă*, și reprezintă legea cantitativă a spectrometriei de absorbție atomică.

Dependența liniară dintre absorbanta și concentrație este valabilă indiferent de temperatura la care se realizează atomizarea probei și de valoarea energiei de excitare a atomilor din probă.

Pe baza acestei dependențe, în domeniul de concentrație în care se respectă liniaritatea absorbanta – concentrație, determinările

cantitative se realizează folosind metode comparative (metoda comparației simple; metoda curbei de etalonare sau metoda adaosului).

Spectrometria de absorbție atomică este utilizată, mai ales, pentru determinarea atomilor elementelor care au energii de excitare mari (și nu pot fi determinate flamfotometric) și care se găsesc în amestecuri complexe (probe de apă, sol, minereuri, probe biologice, etc.), după o prelucrare corespunzătoare. Până în prezent, peste 60 de elemente pot fi determinate cantitativ prin spectrometria de absorbție atomică.

VIII. 3. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție atomică

Aparatele utilizate în acest caz se numesc *spectrometre de absorbție atomică*. Reprezentarea schematică a unităților care alcătuiesc un astfel de spectrometru de absorbție atomică este ilustrată în figura VIII. 3.



Figura VIII. 3. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție atomică.

1. *Sursa de radiații exterioară* – radiațiile monocromatice corespunzătoare liniilor spectrale de rezonanță a atomilor de analizat se obțin cu ajutorul *lămpilor cu catod cavităar*.

Lampa cu catod cavităar este alcătuită din doi electrozi (anod și catod), închiși într-un tub de sticlă sau de cuarț, în care se află un gaz inert (Ar sau Ne) la presiuni mici (figura VIII. 4). Anodul este confecționat dintr-un fir de wolfram, în timp ce catodul este confecționat din elementul de analizat, și are o formă scobită, pentru a mării timpul de funcționare a lămpii.

Atunci când, între cei doi electrozi ai lămpii se aplică o tensiune de 200-400 V și un curent de 10-40 mA, în interiorul acesteia au loc descărcări electrice în urma cărora se formează ioni ai gazului inert. Ionii gazului inert bombardează catodul și „smulg” atomi (M) de pe suprafața acestuia (figura VIII. 5a).

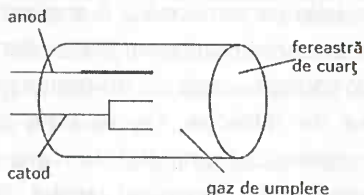


Figura VIII. 4. Lampa cu catod cavitat.

În urma ciocnirilor dintre atomii expulzați de pe catod și ionii gazului inert se generează atomi excitați (figura VIII. 5b), care la revenirea în stare fundamentală emit radiații caracteristice (figura VIII. 5c).

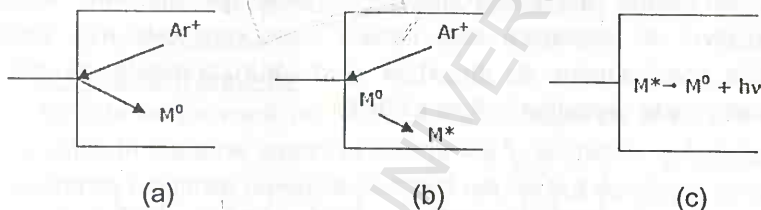


Figura VIII. 5. Procesele care au loc în interiorul lămpii cu catod cavitat.

- (a) – expulzarea atomilor; (b) – excitarea atomilor;
(c) – emisia radiației caracteristice

Din punct de vedere al construcției lor, lămpile cu catod cavitat sunt de două tipuri:

- lămpi monoelement – unde catodul cavitat este confecționat dintr-un singur element. În acest caz pentru fiecare element analizat din probă este necesară o lampă;
- lămpi multielement – în acest caz, fie catodul este confecționat dintr-un aliaj (ce conține mai multe elemente), fie în jurul anodului sunt dispuși concentric mai mulți catodi, confecționați din elemente diferite.

2. *Dispozitivul de atomizare* – în cazul analizei probelor lichide, cel mai frecvent folosit dispozitiv de atomizare este *flacăra*. Aceasta se obține prin arderea unui amestec de gaze (gaz carburant și gaz comburant), și are rolul de a aduce atomii de analizat din soluție la starea de atomi liberi.

Atunci când probele ce urmează a fi analizate sunt solide, pentru atomizare se preferă utilizarea *cuptorului electrotermal*.

3. *Selectorul de radiații* – este de tip monocromator, și poate fi cu prismă sau cu rețea de difracție. Cu ajutorul monocromatorului se realizează izolarea domeniului spectral în care se găsește radiația emisă de sursa exterioară, eliminând restul liniilor, indiferent de proveniența lor.

4. *Detectorul* – este reprezentat de celule fotoelectrice sau de fotomultiplicatori, și are rolul de a transforma semnalul analitic într-un curent electric proporțional cu intensitatea radiației.

5. *Instrumentul de măsură* – semnalul analitic obținut de la detector este amplificat, și apoi măsurat direct în unități de absorbanță.

Un astfel de spectrometru de absorbție atomică, în care dispozitivul de atomizare este flacăra (care sunt cele mai frecvent folosite spectrometre de absorbție atomică în analizele curente de laborator) este prezentat în figura VIII. 6.

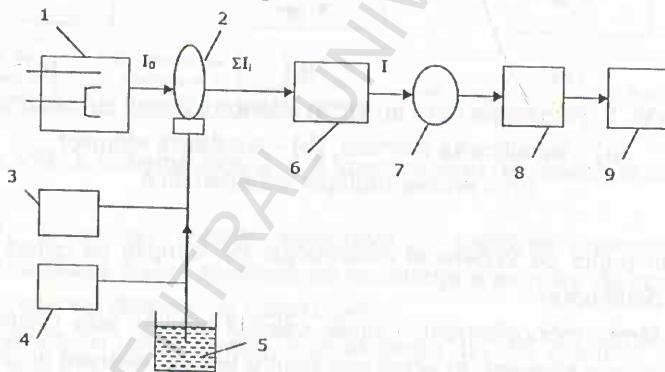


Figura VIII. 6. Reprezentarea schematică a unui spectrometru de absorbție atomică.

(1- sursa de radiații (lampa cu catod cavită); 2- flacăra (dispozitiv de atomizare); 3- butelie de gaz combustibil; 4- butelie de gaz cambrant; 5- soluție de analizat; 6- selector de radiații; 7- detector; 8- amplificator; 9- înregistrator).

Sursa exterioară de radiații (1) emite radiații de o anumită lungime de undă, caracteristică atomului din soluția de analizat. Aceste radiații

străbat flacăra (2) unde se găsesc atomii liberi ai probei distribuiți uniform, iar o parte din radiația incidentă (I_0) este absorbită. Radiațiile transmise (ΣI_i) ajung la selectorul de radiații (6) care izolează radiația caracteristică atomilor de analizat.

Radiația selectată (I) ajunge apoi la detectorul (7), unde este transformată într-un curent electric proporțional, care este apoi amplificat (8) și înregistrat (9).

VIII. 4. Determinarea cuprului prin absorbție atomică

1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește determinarea conținutului de cupru din soluții apoase, prin spectroscopie de absorbție atomică în flacăra, utilizând metoda curbei de etalonare.

2. Principiul metodei

Metoda se bazează pe măsurarea absorbției de către atomi de cupru, aflați în stare de vapori în flacăra aer – acetilenă, a radiației de rezonanță cu lungimea de undă de 324,8 nm, emisă de lampa cu catod cavitat de cupru.

Caracteristicile analitice necesare determinării cuprului prin spectrometrie de absorbție atomică în flacăra sunt prezentate în tabelul VIII. 1.

Tabelul VIII. 1. Caracteristicile analitice ale determinării cuprului prin spectrometrie de absorbție atomică în flacăra.

Caracteristica analitică	Cu
Lungimea de undă	324,8 nm
Domeniul de liniaritate	1 – 5 $\mu\text{g/ml}$
Limita de detecție	0,003 $\mu\text{g/ml}$
Sensibilitatea metodei	0,04 $\mu\text{g/ml}$
Tipul de flacăra	acetilenă/ aer

3. Modul de lucru

a) Trasarea curbei de etalonare:

- în 4 flacoane de 50 ml se introduc volume exact măsurate (v ml) din soluția stoc de cupru de concentrație 63 $\mu\text{g/ml}$, astfel încât

concentrația soluțiilor obținute să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei (vezi tabelul III. 1).

Exemplu de calcul: să considerăm că prima soluție etalon are concentrația $c_i = 1,26 \mu\text{g/ml}$. Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc de $63 \mu\text{g/ml}$ este necesar ca prin diluare la flacon cotat de 50 ml să obținem concentrația dorită.

Conform legii diluției, avem: $c_i v_i = c_f v_f \Rightarrow v_i = c_f v_f / c_i$
unde: c_i, v_i – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale;
 c_f, v_f – concentrația, respectiv volumul soluției finale.

$$v_i = \frac{1,26 \cdot 50}{63} = 1 \text{ ml soluție etalon primar}$$

- se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;
- se pregătește aparatul pentru lucru: se conectează la sursa de curent electric; se alege lampa cu catod cavitărilor necesară pentru determinarea cuprului; se deschid buteliile de acetilenă și aer comprimat; se aprinde flacăra; se verifică poziția de zero a aparatului cu apă bidistilată; se alege treapta de sensibilitate (prin pulverizarea în flacăra a soluției cu concentrația cea mai mare);
- se măsoară absorbanta, pentru fiecare soluție etalon, de cel puțin 2 ori, pornind de la soluția cea mai diluată spre cea mai concentrată și apoi în sens invers. Rezultatele experimentale se trec în tabelul de rezultate experimentale;
- se reprezintă grafic dependența: Absorbantă = $f(c_{\text{Cu}}, \mu\text{g/ml})$ și se obține astfel, o dreaptă cu pantă pozitivă (curba de etalonare).

b) Analiza probelor necunoscute:

- într-un flacon cotat de 50 ml se măsoară v_x ml probă de analizat, care se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează;

Observație: concentrația cuprului din soluția obținută, c_x trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei și în domeniul de concentrații al curbei de etalonare.

- se măsoară absorbanta pentru proba de analizat de 2-3 ori, iar valoarea medie obținută se trece în tabelul de rezultate experimentale;
- prin interpolare liniară grafică, se determină din curba de etalonare concentrația probei necunoscute, c_x .
- se calculează %Cu din proba de analizat.

Tabelul pentru rezultatele experimentale are forma:

Nr. det.	$V_{Cu^{2+}}$, ml	Cu, $\mu\text{g/ml}$	Absorbanță
1.			
2.			
3.			
4.			
x.			

VIII. 5. Probleme

1. În vederea determinării plumbului din apă prin absorbție atomică, folosind metoda curbei de etalonare, s-au obținut următoarele rezultate experimentale:

$C_{Pb^{2+}}$, $\mu\text{g/ml}$	5	10	15	20
Absorbanță	0,12	0,25	0,36	0,48

Care este concentrația ionilor de plumb din apa analizată, dacă valoarea absorbanței măsurată este de 0,31.

2. Pentru determinarea conținutului de cupru dintr-un minereu s-a cântărit o probă de 0,2535 g, care a fost solubilizată și adusă cantitativ la flacon cotat de 500 ml. Să se calculeze conținutul procentual de cupru din proba analizată, dacă la analiza prin absorbție atomică, folosind metoda curbei de etalonare, s-au obținut următoarele rezultate experimentale:

$C_{Cu^{2+}}$, $\mu\text{g/ml}$	1	2	3	4	C_x
Absorbanța	0,085	0,165	0,25	0,35	0,24

Capitolul IX. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS

Spectrometria de absorbție moleculară în UV-VIS este o metodă de analiză instrumentală care se bazează pe capacitatea moleculelor probei de analizat (gazoase, lichide sau solide) de a absorbi radiații electromagnetice din domeniul spectral ultraviolet-vizibil (UV-VIS).

IX. 1. Considerații teoretice

Spre deosebire de sistemele atomice, sistemele moleculare au un număr mult mai mare de stări energetice posibile, iar acest lucru este datorat, în principiu, faptului că:

- în molecule atomii formează legături chimice, în consecință electroni de valență sunt situați pe orbitale moleculare, care se obțin prin întrepătrunderea orbitalelor atomice;
- în molecule nucleeele atomilor nu sunt fixe, ci execută anumite mișcări unele față de celelalte, mișcări care determină vibrația și rotația moleculei.

Deoarece, fiecare tip de mișcare generează o anumită formă de energie, energia totală a unei molecule poate fi reprezentată ca suma a trei componente:

$$E = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot} \quad (IX. 1)$$

unde: E_{el} – energia electronilor din orbitalele moleculare; E_{vibr} – energia de vibrație a moleculei; E_{rot} – energia de rotație a moleculei.

Fiecare din aceste forme de energie sunt cuantificate, prin urmare molecula poate avea anumite stări energetice electronice, de vibrație sau de rotație, stări care se pot modifica prin absorbția unor radiații electromagnetice corespunzătoare. Astfel, electroni din orbitalele moleculare pot trece în stări energetice superioare prin absorbție de radiații din domeniul UV-VIS, trecerea de pe o anumită stare de vibrație pe altă superioară se poate realiza prin absorbție de radiații din

domeniul IR, în timp ce rotațiile sunt excitate prin absorbție de radiații din domeniul microundelor.

Deoarece energiile de tranziției corespunzătoare modificării celor trei tipuri de stări energetice au ordine de mărime diferite: $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vibr} \gg \Delta E_{rot}$, *trazițiile electronice vor fi întotdeauna însoțite de tranziții de vibrație și rotație, iar tranzițiile de vibrație vor fi întotdeauna însoțite de tranziții de rotație* (figura IX. 1).

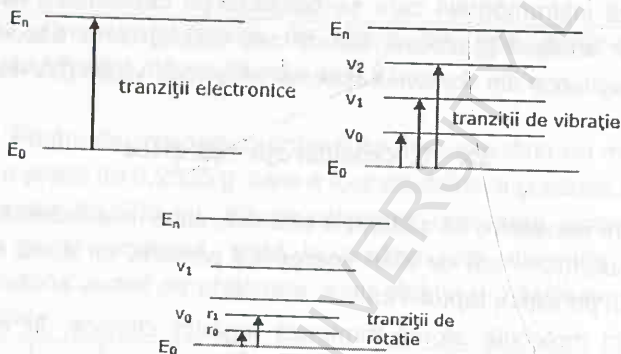


Figura IX. 1. Tipurile de tranziții ce au loc între nivelele energetice ale unei molecule.

Prin urmare, în cazul moleculelor, *spectrele electronice și cele de vibrație sunt spectre de benzi, în timp ce spectrele de rotație sunt spectre de linii.*

Spectrele de absorbție moleculară reprezintă înregistrarea cantității de radiație absorbită de către moleculele probei de analizat în funcție de lungimea de undă a radiației electromagnetice.

În domeniul UV-VIS, spectrele de absorbție moleculară sunt *spectre electronice*, determinate de tranzițiile electronilor moleculari din stare fundamentală în stare excitată. Deoarece fiecare stare electronică este alcătuită dintr-un număr de nivele de vibrație și rotație, spectrele electronice sunt spectre de bandă. Astfel de spectre sunt alcătuite dintr-un număr relativ redus de benzi, și sunt caracteristice fiecărei molecule, în condiții experimentale date.

Prin interpretarea spectrelor de absorbție moleculară în UV-VIS se obțin informații calitative și cantitative despre proba de analizat. În

figura IX. 2 este prezentată forma generală a unei benzi de absorbție moleculară în UV-VIS.

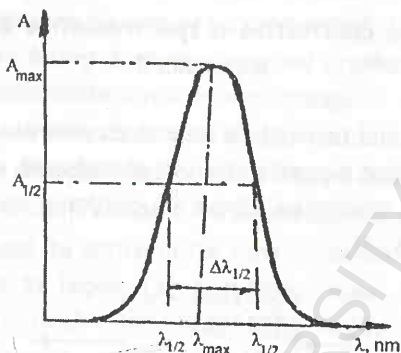


Figura IX. 2. Reprezentarea generală a unei benzi de absorbție moleculară în UV-VIS.

Cele mai importante caracteristici analitice ale unei astfel de benzi de absorbție moleculară sunt:

- *poziția benzii în spectru* - $\lambda_{\max}$ - depinde de natura speciei absorbante, și este caracteristica calitativă a spectrelor de absorbție moleculară;
- *valoarea maximă a absorbanței* - $A_{\max}$ - este direct proporțională cu concentrația speciei absorbante (vezi legea cantitativă a metodei);
- *lățimea benzii spectrale* - $\Delta\lambda_{1/2}$ - determină selectivitatea metodei, și arată puritatea culorii speciei absorbante.

Caracterizarea spectrală a unei specii moleculare presupune trasarea spectrului său de absorbție pe întreg domeniul UV-VIS, și determinarea caracteristicilor analitice prezentate mai sus. În general, substanțele colorate dau spectre de absorbție moleculară în domeniul vizibil (VIS), în timp ce substanțele incolore absorb radiații din domeniul ultraviolet (UV).

Grupările funcționale din structura moleculelor, care determină apariția benzilor de absorbție în UV-VIS se numesc generic *cromofori*. Astfel de grupări au electroni capabili de a realiza tranziții prin absorbție de radiații din domeniul UV-VIS, și pot fi:

- de natură anorganică – ioni ai metalelor tranziționale;
- de natură organică – sisteme conjugate cu electroni π .

IX. 2. Legea cantitativă a spectrometrie de absorbție moleculară

La trecerea unui fascicul de lumină monocromatică printr-un strat de soluție care conține o specie chimică absorbantă, are loc o scădere a intensității radiației transmise, direct proporțional cu lungimea stratului absorbant (figura IX. 3).

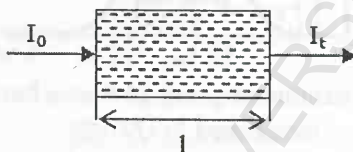


Figura IX. 3. Reprezentarea schematică a absorbției de radiații.

Dacă notăm cu I_0 intensitatea radiației incidente și cu I_t intensitatea radiației transmise putem scrie:

$$-dI = I_t \cdot K \cdot dl \quad (\text{IX. 2})$$

Integrând pe tot parcursul drumului optic, obținem:

$$\lg I_0 / I_t = K \cdot l \quad (\text{IX. 3})$$

unde: K – constantă de proporționalitate, l – grosimea stratului de soluție (cm).

Dacă notăm: $\lg I_0 / I_t = A$ (absorbanța, mărime optică ce caracterizează fenomenul de absorbție), relația de mai sus devine:

$$A = K \cdot l \quad (\text{IX. 4})$$

și reprezintă expresia matematică a legii Bouguer – Lambert.

Beer, arată că, în cazul unei substanțe dizolvate, absorbanța soluției este direct proporțională cu concentrația substanței respective:

Adică: $K = \varepsilon \cdot c$, iar relația (IX. 4) se poate scrie:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{IX. 5})$$

unde: ε - coeficient molar de absorbție, și reprezintă absorbanța unui strat de soluție de grosime 1 cm și concentrație 1 mol/l. Această mărime nu depinde de concentrația speciei absorbante din soluție, dar depinde

de lungimea de undă a radiației incidente (λ , nm) și de natura speciei absorbante ; c – concentrația soluției.

Relația (IX. 5) se numește *legea Lambert- Beer* și stă la bază *determinărilor cantitative de absorbție moleculară*. Legea Lambert-Beer este valabilă pentru întreg domeniul spectral (indiferent de lungimea de undă), când sunt îndeplinite următoarele condiții:

- radiația utilizată este monocromatică;
- sistemul este omogen, indiferent de starea de agregare;
- scăderea intensității radiației se datorează numai absorbției;
- domenii limitate de concentrație (soluții mai diluate de 10^{-2} mol/l).

Abaterile de la legea Lambert-Beer, apar numai atunci când depența absorbantă (A) – concentrație este neliniară, iar acestea pot fi incluse în două categorii:

▲ *abateri reale (de natură chimică)* – datorate implicării speciei absorbante în echilibre care pot duce la modificarea concentrației (de ex. variația pH-ului, adăugarea agenților complexanți, etc.);

▲ *abateri aparente (de natură fizică)* – sunt datorate unor fenomene de natură fizică, cel mai adesea caracterului nemonocromatic al radiației incidente.

Indiferent de natura lor, aceste abateri sunt principalele surse de erori în determinările experimentale de absorbție moleculară.

IX. 3. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbție moleculară

Aparatele utilizate pentru măsurarea absorbției moleculare în domeniul UV-VIS, se numesc *spectrometre de absorbție moleculară în UV-VIS*. Schema bloc a unui astfel de spectrometru este ilustrată în figura IX. 4.

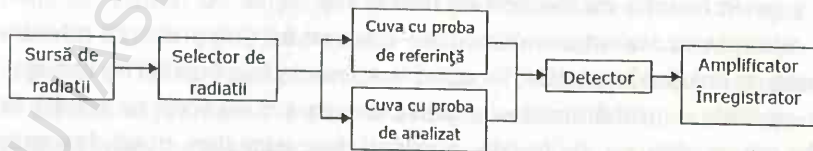


Figura IX. 4. Schema bloc a unui spectrometru de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS.

Măsurarea absorbanței se realizează prin compararea intensității radiațiilor care trec prin soluția de referință (soluție care conține toți componenții probei, mai puțin componentul de analizat), cu intensitatea radiațiilor care trec prin soluția de analizat.

În funcție de domeniul spectral în care se fac determinările experimentale, părțile componente ale unui spectrometru de absorbție moleculară sunt diferite, și sunt prezentate în tabelul IX. 1.

Tabelul IX. 1. Componentele principale ale unui spectrometru de absorbție moleculară în UV-VIS.

<i>Domeniul spectral</i>	<i>Sursa de radiații</i>	<i>Selector de radiații</i>	<i>Cuve probă</i>	<i>Detector</i>
UV	Lampa cu hidrogen sau deuteriu	Monocromator cu prismă de cuarț; Filtre de interferență	Cuve de cuarț	Celulă fotoelectrică; Fotomultiplificatori
VIS	Lampa cu filament de wolfram	Monocromator cu prismă de sticlă; Filtre de absorbție	Cuve de sticlă	Celulă fotoelectrică; Fotomultiplificatori

În funcție de modul de construcție și de caracteristicile tehnice ale părților lor componente, spectrometrele de absorbție moleculară în UV-VIS pot fi:

• **în funcție de natura selectorului de radiații:**

- *fotocolorimetre* – selectorul de radiații este un filtru (de interferență sau de absorbție);
- *spectrofotometre* – când selectorul de radiații este un monocromator (cu prismă sau cu rețea de difracție).

• **în funcție de metoda de măsurare:**

- *aparate cu sistem monofascicul* – cuva ce conține proba de referință și cea cu soluția de analizat se aduc succesiv în fața fluxului de radiații;
- *aparate cu dublu fascicul* – prin cele două cuve (cea cu soluția de referință și cea cu proba de analizat) trec simultan două fascicule identice de radiații.

• **în funcție de metoda de înregistrare:**

- *aparate cu înregistrare* – care înregistrează spectrul speciei absorbante pe tot domeniul UV-VIS, din care se determină caracteristicile analitice;

- *aparate fără înregistrare* – care afișează direct valoarea absorbanței măsurate pentru specia de analizat.

Cele mai utilizate spectrometre de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS sunt cele cu monofascicul și fără înregistrare, în care selectorul de radiații este un monocromator – Spectrofotometru Spekol. Schema de principiu a unui astfel de aparat este ilustrată în figura IX. 5.

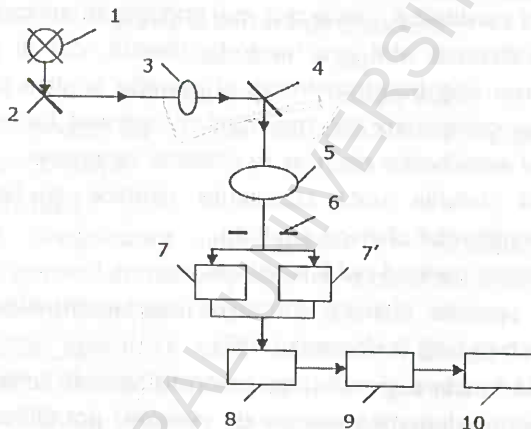


Figura IX. 5. Schema de principiu a spectrofotometru de tip Spekol. (1- sursă de radiații; 2- oglindă plană; 3- colimator; 4- monocromator; 5- lentilă de focalizare; 6- fantă; 7, 7'- cuva cu probă de analizat și cea cu probă de referință; 8- detector; 9- amplificator; 10- instrument de măsură).

Sursa de radiații (1) emite un fascicul luminos, care este dirijat printr-un sistem de lentile și oglinzi spre monocromatorul cu rețea de difracție (4). În calea fasciculului se aduc pe rând cuva cu probă de referință (7') și cuva cu probă de analizat (7). Radiația transmisă ajunge la detectorul (8), care transformă energia radiantă într-un curent electric proporțional, curent care apoi este amplificat cu amplificatorul (9) și înregistrat cu (10) direct în unități de absorbantă.

IX. 4. Aplicațiile analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în UV-VIS

Principalele aplicații analitice ale spectrometriei de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS sunt legate de:

- *analiza calitativă și structurală* – se realizează prin compararea spectrelor de absorbție în UV-VIS ale probei de analizat cu cele ale unor substanțe etalon, urmată de indentificarea componentilor probei și a grupărilor cromofore;

- *analiza cantitativă* – este cea mai importantă aplicație analitică – analiza se realizează atât prin metoda directă, cât și prin metoda indirectă (titrarea spectrofotometrică), și permite analiza probelor care conțin un singur component sau mai mulți componenți (amestecuri);

- *studiul echilibrelor chimice în sisteme omogene* – prin care se pot determina valorile unor constante cinetice și termodinamice caracteristice echilibrelor chimice studiate.

Prin această metodă pot fi analizate:

- toate speciile chimice (organice sau anorganice) care sunt colorate (absorb radiații în domeniul VIS),

- speciile incolore și mai puțin colorate, care în urma unei reacții chimice adecvate (denumită reacție de culoare) pot fi transformate în specii chimice colorate.

IX. 4. 1. Înregistrarea spectrului de absorbție moleculară în vizibil a colorantului roșu de metil

1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește înregistrarea spectrului de absorbție în domeniul vizibil, a colorantului roșu de metil și determinarea mărimilor $\lambda_{\max}$ și $\varepsilon_{\max}$, necesare caracterizării spectrale a acestuia.

2. Principiul metodei

Fiecare specie chimică are un spectru de absorbție propriu, care caracterizează proprietățile sale absorbante. De regulă, spectrul de

absorbție constă în reprezentarea grafică a absorbanței în funcție de lungimea de undă (λ , nm).

Caracterizarea spectrală a unei specii chimice presupune trasarea spectrului său de absorbție pe întreg domeniul vizibil, de unde se poate determina valoarea lui $\lambda_{\max}$, ținând cont de toți factorii care o pot influența: absorbanta reactivului, absorbanta solventului de lucru, absorbanta unor impurități (sau a unor specii interferente) din soluția de lucru, pH-ul, etc.

Roșu de metil este un colorant frecvent utilizat în titrimetria acidobazică ca indicator de culoare. Culoarea colorantului depinde de pH-ul soluției, fiind determinată de echilibrul de disociere:



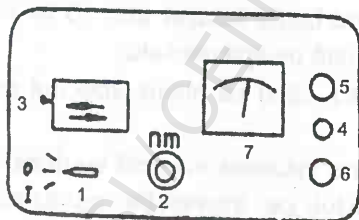
mediu acid mediu bazic

astfel încât intervalul de viraj al indicatorului, este cuprins, cel puțin teoretic, între 4,2 și 6,2.

3. Aparatura

Pentru înregistrarea unui spectru în domeniul UV-VIS se utilizează un spectrofotometru tip Spekol, a cărui schemă și principiu de funcționare este prezentată în figura IX. 5.

Etalonarea aparatului: este necesară ori de câte ori se schimbă valoarea lungimii de undă la care se determină absorbanta soluției de analizat. În figura IX. 6 este prezentată partea frontală a spectrofotometrului Spekol.



- 1 – comutator;
- 2 – tambur;
- 3 – suport pentru cuvă;
- 4 – buton pentru reglarea sensibilității;
- 5 – potențiometru pentru reglarea punctului de 0;
- 6 – potențiometru pentru reglarea punctului de 100;
- 7 – instrument de măsură.

Figura IX. 6. Partea frontală a spectrofotometrului tip Spekol.

Se conectează aparatul la rețea (220 V), cu cel puțin 15 minute înainte de începerea lucrului, pentru ca sursa de radiații să intre în regim de lucru. Cu ajutorul tamburului (2) se fixează lungimea de undă

la care se fac determinările experimentale. În cuva aflată în suportul (3) se pune solventul (apa distilată) și se aduce în fața fascicolului de lumină.

Etalonarea aparatului se realizează în două etape:

- în prima etapă – se fixează punctul de zero al aparatului. Pentru aceasta comutatorul (1) este menținut pe poziția zero, iar acul indicator al aparatului trebuie să indice valoarea $T\%=0$. Dacă acul indicator se află la o valoare diferită se acționează potențiometrul (4) și se aduce la valoarea zero.

- în etapa a 2-a – se fixează punctul de 100 al aparatului. În acest caz comutatorul (1) se trece pe poziția "1", iar acul indicator trebuie să indice valoarea $T\%=100$. Dacă acul indicator se află la o valoare diferită, se acționează potențiometrul (5) și se aduce la valoarea 100.

Se verifică etalonarea aparatului de 2-3 ori. În cazul în care punctul de zero și cel de 100 nu se respectă, poziția acului indicator se corectează cu ajutorul potențiometrelor (4) și (5).

4. Modul de lucru

- într-un flacon cotat de 25 ml, se adaugă 1 ml soluție roșu de metil 0,1 % și 5 ml HCl 1N;
- se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;
- se conectează aparatul la rețeaua de curent electric, cu cel puțin 10 min. înainte de începerea lucrului, pentru ca acesta să intre în regim optim de lucru;
- se măsoară punct cu punct absorbanta soluției (din 10 în 10 nm), în domeniul spectral 400 – 600 nm, față de apă distilată;
- se reprezintă grafic: $A = f(\lambda, \text{nm})$, când se obține spectrul de absorbție al colorantului roșu de metil;
- din punctul în care absorbanta are valoarea maximă se duce o perpendiculară pe axa abscisei. Punctul de intersecție reprezintă valoarea lungimii de undă maximă ($\lambda_{\max}$);
- cu ajutorul valorilor lui $\lambda_{\max}$ și $A_{\max}$, determinate experimental se calculează valoarea coeficientului molar de absorbție ($\epsilon_{\max}$):

$$A_{\max} = \epsilon_{\max} c l \Rightarrow \epsilon_{\max} = \frac{A_{\max}}{l \cdot c}$$

unde: l – grosimea stratului absorbant (grosimea cuvei); $l = 1 \text{ cm}$
 c – concentrația molară a colorantului.

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Specia chimică	λ_{max} , nm	A_{max}	c , mol/l	ϵ_{max} , l/ mol cm
Roșu de metil				

Masa moleculară a roșului de metal este 291,29.

IX. 4. 2. Determinarea fotometrică a $Mn(II)$

1. Scopul lucrării

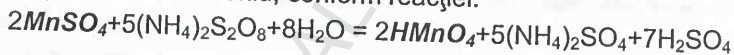
Lucrarea urmărește determinarea ionului Mn^{2+} , în urma oxidării la MnO_4^- fotometric, utilizând metoda curbei de etalonare, din soluții apoase.

2. Principiul metodei

Cu ajutorul metodelor fotometrice directe se pot determina toate speciile optic active în domeniul VIS, (specii chimice colorate). Dacă această condiție este îndeplinită, determinările experimentale presupun măsurarea absorbanței, folosind un singur filtru (o bandă spectrală îngustă) și calculul concentrației pe baza legii cantitative.

Când specia de analizat nu este optic activă (nu este colorată), este posibil, cel puțin teoretic, găsirea unei reacții chimice cantitative care să ducă la formarea unei alte specii chimice optic active (colorate).

Un exemplu în acest sens îl constituie determinarea ionului Mn^{2+} incolor (nu are activitate optică în domeniul VIS), dar care se poate determina fotocolorimetric după oxidare la MnO_4^- . Oxidarea Mn^{2+} se face cu persulfat de amoniu, conform reacției:



incolor

roșu-violet

Deoarece diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri redox este destul de mică ($E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = +1.5 \text{ V}$ și $E^0_{S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}} = +2.0 \text{ V}$), viteza reacției este mică.

Pentru a măări viteza reacției de oxidare a Mn^{2+} la MnO_4^- sunt necesare următoarele condiții:

- mediu de reacție puternic acid, HNO_3 (de concentrație mai mare de 0.5 mol/l)
- ioni de Ag^+ , catalizatori,
- fierbere timp de 1-2 min.

Atât acidul azotic, cât și catalizatorul de Ag^+ se găsesc în soluția specială, care mai conține: H_3PO_4 0,1 M (pentru a împiedica formarea MnO_2) și $HgSO_4$ (care are rolul de a elimina eventualii ioni Cl^- ce ajung în probă, care ar putea precipita catalizatorul).

3. Aparatura

Pentru măsurarea absorbanței soluției de MnO_4^- se folosește un fotometru cu dublu fascicul, tip FeK-M, a cărui schemă de ansamblu este prezentată în figura IX. 7.

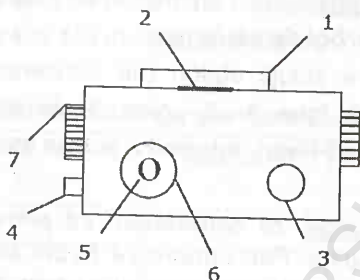


Figura IX. 7. Schema de ansamblu a fotometrului FeK-M.

(1-capac protector; 2- opturator; 3- buton selectare filtru; 4- selector de sensibilitate; 5- buton de reglaj fin; 6- buton de reglaj grosier; 7- tambur).

Pentru măsurarea absorbanțelor se procedează astfel:

- se conectează aparatul la rețea, cu cel puțin 10 minute înainte de începerea lucrului, pentru ca filamentul din wolfram al becului să intre în regim de lucru;
- se ridică capacul (1) al fotometrului și se deschid fantele manevrând opturatorul (2);
- se alege filtrul optic adecvat, cu ajutorul butonului de selectare (3). În acest caz soluția de MnO_4^- este de culoare roz-roșu, deci vom alege filtrul verde (pe baza principiului complementarității culorilor);
- se etalonează aparatul astfel: în ambele cuve se introduce solventul (apa distilată), se deschid cele două fante, manevrând opturatorul (2), se fixează tamburul (7) la valoarea zero și se aduce acul indicator al galvanometrului la zero cu ajutorul butoanelor de reglaj grosier (5) și fin (6);
- în etapa de măsurare a absorbanței se înlocuiește solventul cu soluția de analizat din cuva plasată pe direcția butoanelor (5) și (6);
- se deschid fantele cu ajutorul opturatorului (2) și prin rotirea tamburului (7) se aduce acul galvanometrului la valoarea zero. Valoarea

de pe scala tamburului (7) pentru care acul galvanometrului ajunge la valoarea zero reprezintă valoarea absorbantei pentru soluția respectivă,

- se opturează apoi fantele de lumină și se pregătește o altă determinare.

4. Modul de lucru

a) Trasarea curbei de etalonare:

- se prepară 4 soluții etalon (de concentrație cunoscută), cu concentrația cuprinsă între 1- 6 $\mu\text{g/ml}$, (este domeniul în care se respectă legea Lambert-Beer), folosind o soluție stoc de concentrație 50 $\mu\text{g Mn(II)/ml}$;

Exemplu de calcul: să considerăm că prima soluție etalon are concentrația $c_1 = 1 \mu\text{g/ml}$. Prin urmare va trebui să calculăm ce volum din soluția stoc de 50 $\mu\text{g/ml}$ este necesar ca prin diluare la flacon cotelat de 25 ml să obținem concentrația dorită.

Conform legii diluției, avem: $c_i v_i = c_f v_f \Rightarrow v_i = c_f v_f / c_i$
unde: c_i , v_i – concentrația, respectiv volumul soluției inițiale; c_f , v_f – concentrația, respectiv volumul soluției finale.

În cazul considerat: $v_i = \frac{1 \cdot 25}{50} = 0,5 \text{ ml soluție stoc Mn}^{2+} (50 \mu\text{g/ml})$

- se măsoară volumul de soluție stoc necesar pentru a obține soluțiile dorite;
- se pun volumele astfel măsurate în pahare Berzelius, peste care se adaugă 1 ml soluție specială și o spatulă de persulfat de amoniu, se diluează cu apă distilată și se fierb pe flacăra unui bec de gaz aproximativ 1-2 minute, (până când soluția din pahar devine roșie);
- se lasă să se răcească, după care se aduc cantitativ la flacon cotelat de 25 ml cu apă distilată;
- se măsoară absorbanta fiecărei soluții etalon iar, rezultatele experimentale se trec în tabelul de rezultate experimentale;
- se trasează curba de etalonare, reprezentând grafic dependența $A = f(c, \mu\text{g/ml})$, și se obține o dreaptă;

b) Analiza probei necunoscute:

- se prepară o soluție de concentrație necunoscută, punând în paharul Berzelius un volum exact măsurat, v_x ml soluție Mn^{2+} , se adaugă 1 ml soluție specială, o spatulă de persulfat de amoniu, se

diluează și se fierbe în aceleași condiții ca și soluțiile etalon. După răcire se aduce cantitativ la flacon cotate de 25 ml;

- se măsoară absorbanta soluției de concentrație necunoscută, (în aceleași condiții experimentale ca și pentru soluțiile etalon), iar prin interpolare liniară grafică se determină concentrația acesteia;

- se calculează % Mn din proba analizată.

Tabelul pentru rezultatele experimentale are forma:

Nr. probei	v, ml	C_{Mn} , $\mu\text{g/ml}$	A
1			
2			
3			
4			
x			

IX. 5. Titrarea spectrofotometrică

Titarea spectrofotometrică este o *metodă indirectă* de analiză cantitativă, în care se urmărește *variația absorbanței soluției de analizat, în funcție de volumul de titrant adăugat*.

Prin reprezentarea grafică a absorbanței în funcție de volumul de titrant adăugat se obține *curba de titrare spectrofotometrică*, care permite stabilirea punctului de echivalență, și determinarea volumului de titrant consumat până la echivalență. Cu ajutorul volumului de titrant consumat până la echivalență, se poate calcula concentrația speciei analizat, utilizând legea echivalențelor.

Deoarece între absorbanta măsurată experimental, și concentrația speciei de analizat din probă există o dependență liniară (dată de legea Lambert-Beer), curbele de titrare spectrofotometrică sunt liniare, și sunt alcătuite din segmente de dreaptă care descriu comportarea sistemului înainte și după punctul de echivalență. Punctul de intersecție a segmentelor de dreaptă corespunde punctului de echivalență.

Titarea spectrofotometrică poate fi utilizată pentru orice reacție de titrare (acido-bazică, redox, de complexare), cu condiția ca cel puțin una dintre speciile participante la reacție să absoarbă radiații din domeniul VIS la o anumită lungime de undă, iar coeficientul molar de absorbție (ϵ) să aibă o valoare suficient de mare, pentru a asigura o sensibilitate corespunzătoare a determinărilor.

Atunci când, nici una din speciile implicate în reacția de titrare nu prezintă absorbantă proprie (sunt optic inactive), pentru stabilirea punctului de echivalență se folosește un *indicator spectrofotometric*. În acest caz, în soluția inițială se adaugă indicatorul, care formează fie cu titratul, fie cu titrantul o combinație colorată. În jurul punctului de echivalență starea indicatorului se schimbă brusc, și astfel care loc variația absorbanței soluției.

Dacă considerăm reacția generală de titrare:



aliura curbei de titrare spectrofotometrică este determinată de proprietățile optice ale participanților la reacția de titrare,

corespunzătoare lungimii de undă la care se fac determinările experimentale (figura IX. 8).

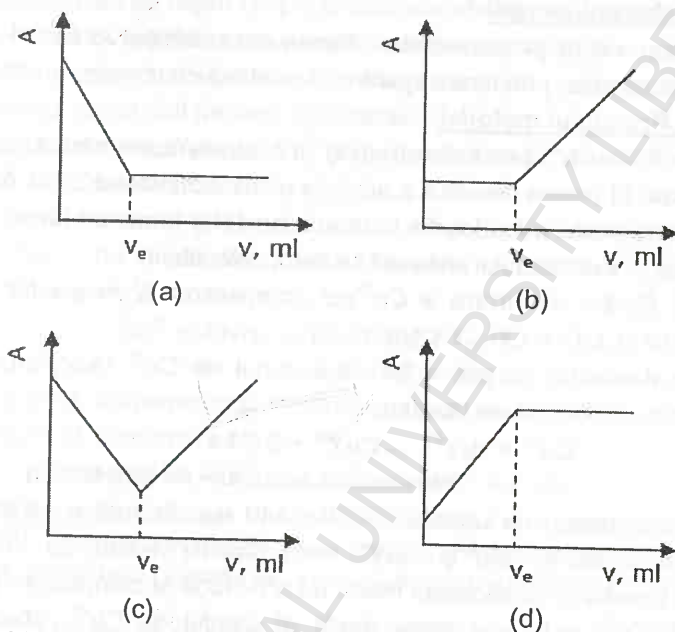


Figura IX. 8. Aliura curbelor de titrare spectrofotometrică.

- (a) – numai titratul absoarbe; (b) – numai titrantul absoarbe;
(c) – absoarbe atât titratul, cât și titrantul; (d) – absoarbe numai produsul de reacție.

Spre deosebire de metodele directe de analiză, în cazul titrării spectrofotometrice:

- nu este necesară efectuarea determinărilor la valoarea corespunzătoare lui $\lambda_{\max}$;
- sensibilitatea metodei poate fi mărită prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale;
- determinările cantitative nu necesită curbă de etalonare;
- se pot analiza specii moleculare care nu prezintă proprietăți absorbante (sunt incolore sau slab colorate).

IX. 5. 1. Titrarea spectrofotometrică a Cu^{2+} cu complexon III

1. Scopul lucrării

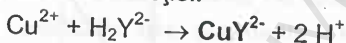
Lucrarea își propune determinarea concentrației ionului de Cu^{2+} , din soluții apoase, prin titrare spectrofotometrică cu complexon III.

2. Principiul metodei

Ionii de Cu^{2+} pot fi determinați prin titrare spectrofotometrică cu complexon III (sarea disodică a acidului etileldiaminotetracetic). În acest caz titrarea poate avea loc fie în mediu acid, fie în mediu bazic, dar în funcție de pH-ul mediului sistemul se comportă diferit.

a) *Curba de titrare a Cu^{2+} cu complexon III în mediu acid - tampon $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$:*

În domeniul de pH = 2,4 - 2,9, ionul de Cu^{2+} reacționează cu complexonul III, conform reacției:



complexonat de cupru - albastru deschis

La lungimea de undă $\lambda = 630 - 640 \text{ nm}$, în sistem există două specii optic active: Cu^{2+} și CuY^{2-} care absorb radiații cu intensități diferite. Deoarece coeficientul molar de absorbție al complexonatului de cupru (CuY^{2-}) este mai mare decât al ionului de Cu^{2+} , absorbanța sistemului va depinde mai ales de concentrația complexului din soluție. Alina curbei de titrare, pentru acest caz, este prezentată în figura IX. 9.

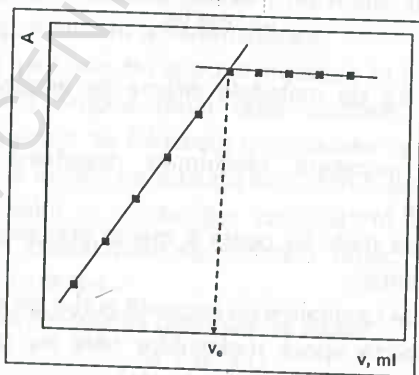


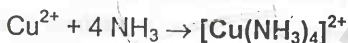
Figura IX. 9. Curba de titrare spectrofotometrică a Cu^{2+} cu complexon III, în mediu acid

- *până la punctul de echivalență*: în momentul inițial absorbanta sistemului este mică deoarece în soluție avem doar ioni de Cu^{2+} , care absorb puțin. Pe măsură ce titrarea are loc, în sistem concentrația complexonatului de cupru crește și deci absorbanta sistemului crește.

- *după punctul de echivalență*: în sistem se adaugă complexon III în exces, care nu absoarbe la lungimea de undă aleasă, deci absorbanta sistemului rămâne constantă.

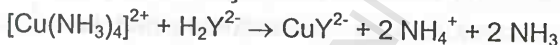
b) Curba de titrare a Cu^{2+} cu complexon III, în mediu bazic – tampon $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$:

În mediu bazic ($\text{pH} = 9,5 - 10$), ionul de Cu^{2+} reacționează cu moleculele de amoniac din tampon, formând complexul tetraaminocupric:



complex tetraaminocupric – albastru intens

Complexul tetraaminocupric format, se titrează apoi cu soluția de complexon III, conform reacției:



Observație: Se poate observa că tamponul amoniacal are rolul de a "capta" protonii rezultați în urma reacției menținând astfel pH -ul la o valoare aproximativ constantă, care să asigure stabilitatea complexului format.

La lungimea de undă $\lambda = 570 - 580 \text{ nm}$, în sistem sunt prezente două specii optic active: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ și CuY^{2-} , care absorb radiații cu intensități diferite.

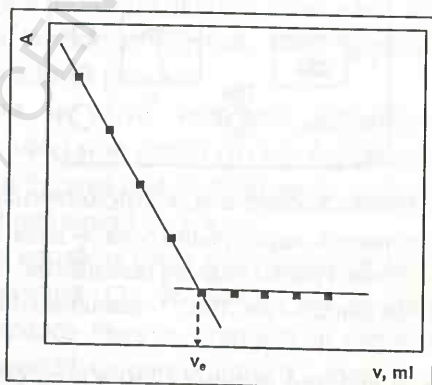


Figura IX. 10. Curba de titrare a Cu^{2+} cu complexon III, în mediu bazic.

Deoarece coeficientul molar de absorbție al complexului tetraaminocupric este mai mare decât cel al complexonatului de cupru, absorbanta sistemului va depinde mai ales de concentrația acestui complex în soluție. În aceste condiții se obține o curbă de titrare, a cărei alătură este prezentată în figura IX. 10:

- *până la punctul de echivalență*: dacă peste soluția de Cu^{2+} se adaugă soluția de tampon amoniacal, se formează complexul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ colorat în albastru intens, care este specia optic activă. Din această cauză, în momentul inițial al titrării absorbanta sistemului va fi maximă. Pe măsură ce titrarea are loc complexul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ se consumă, conform reacției, deci și absorbanta sistemului va scădea.

- *după punctul de echivalență*: în sistem vom introduce complexon III în exces, care nu absoarbe la lungimea de undă la care se lucrează, prin urmare absorbanta sistemului rămâne constantă.

3. Aparatura

Pentru efectuarea titrărilor spectrofotometrice se utilizează un spectrofotometru tip Spekol, a cărui schemă este prezentată în figura IX. 5.

Etalonarea aparatului: înainte de începerea determinărilor experimentale, aparatul trebuie etalonat pentru lungimea de undă aleasă. În figura IX. 11 este prezentată partea frontală a spectrofotometrului.

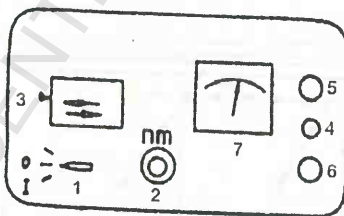


Figura IX. 11. Partea frontală a spectrofotometrului tip Spekol.

(1- comutator; 2- tambur; 3- suport pentru cuvă; 4- buton pentru reglarea sensibilității; 5- potențiometrul pentru reglarea punctului de „0”; 6- potențiometrul pentru reglarea punctului de „100”; 7- instrument de măsură).

Se conectează aparatul la rețea (220 V), cu cel puțin 10 minute înainte de începerea determinărilor, pentru ca sursa de radiații să intre

în regim de lucru. Cu ajutorul tamburului (2) se fixează lungimea de undă la care se fac determinările experimentale. În cuva aflată în suportul (3) se pune solventul (apa distilată) și se aduce în fața fasciculului de lumină.

Etalonarea se realizează în două etape:

- în prima etapă – se fixează punctul de zero al aparatului. Pentru aceasta comutatorul (1) este menținut pe poziția zero, iar acul indicator al aparatului trebuie să indice valoarea $T\%=0$. Dacă acul indicator se află la o valoare diferită se acționează potențiometrul (4) și se aduce la valoarea zero.

- în etapa a 2-a – se fixează punctul de 100 al aparatului. În acest caz comutatorul (1) se trece pe poziția "1", iar acul indicator trebuie să indice valoarea $T\%=100$. Dacă acul indicator se află la o valoare diferită, se acționează potențiometrul (5) și se aduce la valoarea 100.

Se verifică etalonarea aparatului de 2-3 ori. În cazul în care punctul de zero și cel de 100 nu se respectă, poziția acului indicator se corectează cu ajutorul potențiometrelor (4) și (5).

4. Modul de lucru

- se prepară soluția de analizat, prin cântărirea a A grame probă ce conține Cu, dizolvare și trecere cantitativă la flacon cotat (V, ml);
- se fixează lungimea de undă (la care se fac măsurătorile) și se etalonează aparatul, utilizând drept soluție de referință apa distilată;
- se introduce în cuva de titrare un volum exact măsurat v_x ml soluție Cu^{2+} ;
- se adaugă 5 ml soluție tampon, (acid, când titrarea se execută în mediu acid, sau tampon amoniacal, când titrarea are loc în mediu bazic), pentru corectarea pH-ului;
- se pune în cuvă agitatorul magnetic (necesar pentru omogenizarea soluției) și se așează cuva în suportul (3);
- se adaugă în cuvă apă distilată astfel încât fasciculul de lumină să treacă integral prin stratul de soluție;
- cuva este adusă în calea fasciculului de lumină cu ajutorul tijei purtătoare a suportului (3). În orificiul de la partea superioară al suportului se introduce biureta, pregătită în prealabil, care conține o soluție de complexon III, de concentrație 0,1 mol/l;

- se pornește agitarea, se aduce comutatorul (1) pe poziția "1" și se citește absorbanța, după fiecare adăugare de complexon III, (se adaugă câte 0,1 ml complexon III), dar numai după stabilizarea acului indicator;

- rezultatele experimentale obținute se trec într-un tabel de forma:

v, ml	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	...	1,0
A								

- se reprezintă grafic curba de titrare, (pentru fiecare caz) și se determină grafic volumul la echivalență;

- se calculează % Cu din proba analizată.

IX. 6. Probleme

1. O probă ce conține mangan, cântărind 0,1215 g a fost solubilizată și diluată la un flacon cotat de 500 ml. 2 ml din această soluție s-au diluat la un flacon cotat de 25 ml și s-au analizat spectrofotometric, măsurându-se o absorbantă de 0,059. Pentru trasarea curbei de etalonare s-au preparat și prelucrat corespunzător, 4 soluții de concentrații cuprinse între 2 și 6 $\mu\text{g/ml}$, folosind o soluție stoc de MnSO_4 de concentrație 100 $\mu\text{g/ml}$. Valorile de absorbantă măsurate experimentale sunt trecute în tabelul următor:

$C_{\text{Mn(II)}}, \mu\text{g/ml}$	2	3	4	6
A	0,022	0,085	0,126	0,175

Se cere:

a) Să se calculeze volumul de soluție stoc necesar pentru prepararea celor 4 soluții etalon, știind că volumul flaconului cotat este de 25 ml;

b) Să se traseze curba de etalonare și să se calculeze concentrația manganului din flaconul cotat (g/l și moli/l);

c) Să se calculeze conținutul procentual de mangan din proba supusă analizei

2. O probă de analizat, cântărind 0,4139 g se solubilizează și se aduce cantitativ la flacon cotat de 250 ml. Ionul de Cu^{2+} din probă se titrează spectrofotometric cu soluție de complexon III 0,01 M.

a) Să se precizeze forma curbei de titrare, dacă se lucrează la $\lambda=580 \text{ nm}$, corespunzătoare absorbției ionului complex tetraaminocupric $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

b) Să se calculeze concentrația cuprului din probă (exprimată în moli/l și g/l), dacă pentru 1 ml soluție de analizat s-au determinat următoarele valori pentru absorbantă la titrarea cu soluție de complexon III 0,01 M:

v, ml	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
A	0,39	0,34	0,25	0,75	0,11	0,08	0,08	0,08	0,08

c) Să se calculeze conținutul procentual de cupru din proba supusă analizei

1. A. Dăneț, Metode instrumentale de analiză chimică, Editura Științifică, București, 1995.
2. A. Dăneț, metode electrochimice de analiză, Editura Științifică, București, 1996.
3. C. Luca, pH-ul și aplicațiile lui, Editura Tehnică, București, 1964.
4. L. Kekedy, Analiza fizico-chimică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
5. J.A. Dean, Analytical Chemistry Handbook, Editura McGraw-Hill Inc., New York, 1995.
6. C. Luca, Al. Duca, A.I. Crișan, Chimie analitică și analiză instrumentală, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
7. D.J. Pietrzyk, C.W. Frank, Chimie analitică, Editura Tehnică, București, 1989.
8. L. Sommer, Analytical absorption spectrometry in the visible and ultraviolet, Akademiai Kiado, Budapes, 1989.
9. W. Fresenius, K.E. Quentin, W. Schneider, Water Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
10. H.I. Nașcu, L. Jantschi, Chimie analitică și analiză instrumentală, Academic Press & Academic Direct, 2006.
11. Al. Nacu și colab., Chimie analitică și analiză instrumentală, Manual de lucrări practice, vol. II, I.P.Iași, 1988.
12. L. Bulgariu, G. Rusu, Metode instrumentale de analiză, Lucrări practice, Editura Performantica, Iași, 2010.
13. D. Bîlbă, L. Bulgariu, Metode spectrometrice de analiză, Lucrări practice, Editura Performantica, Iași, 2005.
14. E. Doniga, Tehnici electroanalitice, Editura Performantica, Iași, 2005.
15. E. Doniga, Metode optice de analiză. Aplicații în controlul sistemelor chimice, Editura Corson, Iași, 2000.



PERFORMANTICA

Editura PERFORMANTICA

Institutul Național de Inventică, Iași

performantica@inventica.org.ro

Iași, Campusul Universitar "Tudor Vladimirescu",

Corp T24, Etaj 1, PO Box 727

Tel/fax: 0232-214763

B.C.U. "M. EMINESCU" IAȘI

